

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева**

На правах рукописи

ЖЕЛЕЗНОВ ЕВГЕНИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ ХРОМОВОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ
ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ВЮРЦИТОПОДОБНОГО VN, TiN, WC И
ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических производств
и защита от коррозии

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор химических наук,
профессор В.В. Кузнецов

Москва – 2017

Оглавление

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| 1. ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 9 |
| 1.1. Взгляды на механизм электроосаждения хрома из электролитов на основе его шестивалентных соединений..... | 9 |
| 1.2. Сульфатные электролиты хромирования..... | 15 |
| 1.3. Характеристики покрытий..... | 18 |
| 1.4. Влияние различных факторов на процесс электроосаждения хрома..... | 20 |
| 1.4.1 Влияние компонентов раствора..... | 20 |
| 1.4.2 Влияние режима электролиза..... | 25 |
| 1.5. Исследования осаждения КЭП из электролитов-суспензий..... | 31 |
| 1.5.1 Первые попытки описания процесса получения КЭП..... | 31 |
| 1.5.2 Области применения..... | 32 |
| 1.5.3 Модели механизма электрохимического соосаждения частиц..... | 34 |
| 1.5.4 Параметры эксперимента, влияющие на процесс соосаждения..... | 47 |
| 1.6. Исследования особенностей осаждения КЭП из суспензий на основе электролита хромирования Cr (VI)..... | 56 |
| 2. МЕТОДИКИ ЭСКПЕРИМЕНТОВ..... | 66 |
| 2.1. Приготовление электролита и его состав..... | 66 |
| 2.2. Анализ электролитов хромирования по содержанию основных компонентов..... | 66 |
| 2.2.1 Определение концентрации хромового ангидрида..... | 66 |
| 2.2.2 Определение концентрации ионов Cr ⁺³ | 68 |
| 2.2.3 Определение концентрации ионов SO ₄ ²⁻ | 70 |
| 2.3. Подготовка катодов перед электроосаждением хромового покрытия..... | 72 |
| 2.4. Подготовка анодов..... | 73 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 2.5. | Определение выхода по току хрома | 74 |
| 2.6. | Получение суммарных катодных поляризационных кривых | 76 |
| 2.7. | Измерение микротвёрдости осадков хрома | 76 |
| 2.8. | Микрофотографирование | 77 |
| 2.9. | Подготовка поперечных шлифов | 78 |
| 2.10. | Испытания покрытий на износостойкость | 78 |
| 2.11. | Определение РФЭ спектров частиц дисперсной фазы | 81 |
| 2.12. | Определение ИК спектров частиц дисперсной фазы | 81 |
| 2.13. | Определение распределения частиц дисперсной фазы по размерам... .. | 82 |
| 2.14. | Определение знака заряда частиц дисперсной фазы в электролите | 85 |
| 2.15. | Определение микрохрупкости покрытий | 88 |
| 2.16. | Определение содержания дисперсной фазы в покрытии | 89 |
| 2.17. | Определение краевого угла смачивания | 90 |
| 3. | ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ Cr(VI), В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ..... | 92 |
| 3.1. | Выбор частиц дисперсной фазы и их характеристики | 92 |
| 3.1.1 | Выбор концентрации дисперсных частиц в электролите..... | 93 |
| 3.1.2 | Исследование распределения размеров частиц дисперсной фазы в электролите..... | 94 |
| 3.1.3 | Исследование поверхностного заряда частиц дисперсной фазы..... | 97 |
| 3.1.4 | Исследование устойчивости материалов частиц дисперсной фазы в электролите хромирования..... | 99 |
| 3.1.5 | Исследование степени гидрофильности дисперсных фаз..... | 115 |
| 3.2. | Осаждение КЭП из электролитов на основе Cr (VI) с частицами различной природы..... | 117 |
| 3.2.1 | Влияние выбранного гидродинамического режима электролита..... | 117 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2.2 | Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход суммарных катодных поляризационных кривых..... | 120 |
| 3.2.3 | Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на выход по току хрома и состав получаемых покрытий..... | 127 |
| 3.3. | Морфология и объёмная структура получаемых покрытий..... | 131 |
| 3.4. | Физико-механические характеристики получаемых покрытий..... | 138 |
| 3.4.1 | Микротвёрдость получаемых покрытий..... | 138 |
| 3.4.2 | Микрохрупкость получаемых покрытий..... | 140 |
| 3.4.3 | Износостойкость покрытий..... | 141 |
| 3.5. | Итоги к разделу 3..... | 153 |
| 4. | ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ Cr (VI), В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ..... | 155 |
| 4.1. | Описание процесса получения композиционного покрытия с применением электрофоретических импульсов..... | 155 |
| 4.2. | Формирование композиционного покрытия с применением электрофоретических импульсов..... | 157 |
| 4.3. | Влияние применения электрофоретических импульсов на состав получаемых покрытий..... | 164 |
| 4.4. | Морфология получаемых покрытий..... | 168 |
| 4.5. | Влияние режима электрофоретических импульсов тока на механические свойства покрытий..... | 172 |
| 4.5.1 | Микротвёрдость получаемых покрытий..... | 172 |
| 4.5.2 | Износостойкость получаемых покрытий..... | 173 |
| 4.6. | Итоги к разделу 4..... | 184 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 187 |
| | СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 189 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Электролитическое хромирование является одним из важнейших гальванических процессов и широко применяется в различных отраслях промышленности, что связано со многими уникальными свойствами хромовых покрытий – высокой твёрдостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью, термостойкостью. Разнообразные и очень ценные свойства хромовых покрытий определили его применимость в самых разных отраслях промышленности: от машино- и авиастроения до сантехники и производства инструментов, в том числе медицинских. В то же время, хорошо известно, что процесс хромирования является одним из наиболее сложных, имеющих ряд специфических отрицательных особенностей, таких, как низкая рассеивающая способность и очень низкий выход по току металла.

В настоящее время представляет практический интерес усовершенствование электролитов хромирования путём использования различных режимов электролиза или введения частиц твёрдых фаз с целью улучшения свойств или устранения недостатков покрытий, получаемых из классических электролитов хромирования.

Цель работы

Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих повышенными функциональными свойствами, из стандартного электролита хромирования в присутствии частиц дисперсных фаз различной природы и размеров. Изучение возможности интенсификации процесса получения КЭП с помощью использования электрофоретического режима электролиза.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие *задачи*:

- Выявить закономерности влияния присутствия частиц дисперсной фазы в стандартном электролите хромирования на поляризационные явления, протекающие при осаждении покрытий, для выбора наиболее эффективных технологических режимов нанесения композиционных покрытий;

- Исследовать химический состав и физико-механические свойства получаемых покрытий;

- Исследовать возможность интенсификации процесса получения композиционных покрытий путём применения электрофоретических режимов осаждения.

Научная новизна:

1. Показана возможность осаждения композиционных покрытий из стандартного электролита хромирования, включающих дисперсные частицы вюрцитоподобного BN, WC и TiN.

2. Впервые получены высоконаполненные (с содержанием дисперсной фазы более 3%_{масс.}) композиционные покрытия из стандартного электролита хромирования, содержащие частицы дисперсных фаз вюрцитоподобного BN, WC и TiN.

3. Впервые показана возможность управления составом композиционных покрытий путём применения электрофоретического режима осаждения.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработаны условия электроосаждения композиционных хромовых покрытий из стандартного электролита хромирования, содержащих дисперсные фазы вюрцитоподобного BN, TiN, и WC и обладающих повышенными функциональными свойствами.

2. Приведены результаты физико-механических испытаний композиционных хромовых покрытий, полученных из стандартного электролита хромирования, содержащих дисперсные фазы вюрцитоподобного BN, TiN, WC и детонационных алмазов.

3. Предложен способ получения композиционных покрытий из стандартного электролита хромирования с высоким содержанием дисперсной фазы.

На защиту выносятся:

1. Состав электролитов и режимы нанесения композиционных хромовых покрытий;

2. Результаты седиментационного анализа, измерения потенциала седиментации, электропроводности и химического анализа использованных в работе дисперсных фаз;

3. Состав, микротвёрдость и морфология получаемых композиционных хромовых покрытий, в т.ч. полученных в электрофоретическом режиме, и их сравнение со свойствами покрытий, получаемых в стандартном электролите хромирования;

4. Результаты поляризационных измерений в электролитах для нанесения композиционных хромовых покрытий на основе Cr (VI);

5. Результаты трибологических испытаний композиционных хромовых покрытий, в т.ч. полученных в электрофоретическом режиме, и их сравнение со свойствами покрытий, получаемых в стандартном электролите хромирования;

6. Способ получения композиционных покрытий из электролитов на основе Cr (VI) с применением электрофоретического режима осаждения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 5 публикациях, из них 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе:

- 12-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании», Москва, 2015г.;

- Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование», г. Минск, 2016г.

Достоверность и обоснованность выводов состоит в критической обработке и систематизации литературных данных, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке и написании статей и тезисов докладов. Анализ и обсуждение результатов исследований проведены совместно с научным руководителем д.т.н., проф. Кузнецовым В.В.

1. ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Взгляды на механизм электроосаждения хрома из электролитов на основе его шестивалентных соединений

Процесс хромирования, используемый в настоящее время в промышленности, был разработан в основном в результате эмпирических исследований ввиду чрезвычайной сложности реакций, от которых зависит протекание процесса.

По сравнению с другими гальваностегическими процессами, хромирование имеет ряд существенных особенностей:

1. В большинстве электролитов, применяемых в гальванотехнике, главным компонентом является соль осаждающегося металла. При промышленном хромировании главным компонентом электролита является хромовая кислота (точнее её ангидрид).

2. Наряду с основным компонентом в электролите должны присутствовать в определённом соотношении посторонние анионы (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^-).

3. Минимальная плотность тока, при которой начинается электроосаждение металлического хрома, в сотни и тысячи раз больше, чем в других процессах электроосаждения металлов (Zn, Cd, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au и др.).

4. Электроосаждение хрома более чувствительно к режиму – температуре и плотности тока – чем какой-либо другой гальваностегический процесс. Эти параметры оказывают существенное влияние не только на количественные показатели (выход металла по току и др.), но и на структуру и свойства осадков. При соблюдении определённого режима можно получать на блестящей подложке светлые осадки хрома в слоях значительной толщины без введения в электролит специальных блескообразователей.

5. В отличие от других процессов электроосаждения металлов при хромировании выход металла по току, при постоянном составе электролита, резко снижается при повышении температуры [1].

Выяснение механизма электроосаждения хрома из его шестивалентных соединений представляет собой одну из сложнейших задач теоретической электрохимии.

Существует значительное количество теорий, описывающих процесс осаждения хромовых покрытий, получаемых из растворов на основе хромовых кислот. В настоящее время существуют две точки зрения. Согласно первой исследователи считают, что восстановление шестивалентного иона хрома происходит постадийно с образованием ряда соединений промежуточной валентности:



Другие полагают, что металлический хром образуется при восстановлении непосредственно шестивалентного иона. Большинство исследователей подтверждают вторую точку зрения.

Важную роль в механизме восстановления хрома играют пассивационные процессы на поверхности катода. В определённых условиях, при наличии посторонних анионов, пассивирующая плёнка, постоянно присутствующая на поверхности хрома и обеспечивающая его химическую устойчивость, утолщается, разрыхляется и становится видимой через микроскоп с небольшим увеличением. Считают, что она состоит из продуктов неполного восстановления хрома.

Показано, что образующаяся на катоде в процессе электролиза плёнка способствует восстановлению хромат-ионов до металла. По данным ряда авторов, в чистом растворе хромовой кислоты электроды из хрома, железа, никеля, кобальта и других металлов покрываются прочной оксидной плёнкой, которая препятствует восстановлению ионов хрома даже при высокой поляризации катода. В этих условиях выделяется только водород, причём при повышенном

перенапряжении. Восстановление хромат-ионов на этих электродах возможно только в присутствии небольшого количества указанных выше анионов, которые служат условно катализаторами процесса. При этом в зависимости от потенциала изменяется как характер, так и скорость электрохимической реакции. На Рисунке 1.1. видно, что скорость процесса в начале сильно возрастает (участок ab), что указывает на активное состояние поверхности, затем при дальнейшем повышении потенциала постепенно снижается (участок bc) и, достигнув минимума при потенциале $E = -1 \div -1,1$ В (относительно Х.С.Э.), увеличивается (участок cd).

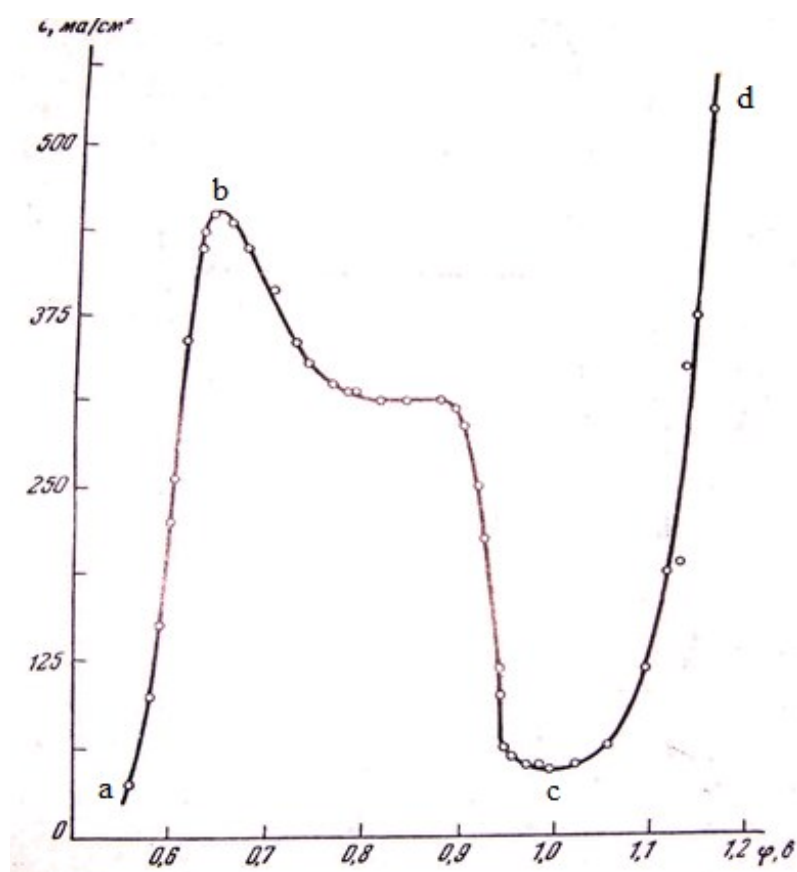


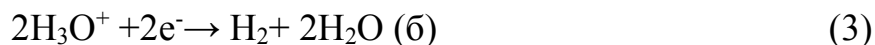
Рисунок 1.1. Суммарная поляризационная кривая электроосаждения хрома при $t=20^\circ\text{C}$.

При потенциалах, соответствующих отдельным ветвям поляризационной кривой 2, протекают следующие электрохимические реакции:

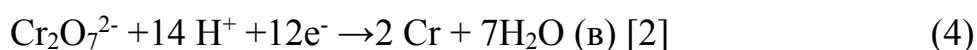
- на участке ab Рисунка 1.1 происходит неполное восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} согласно уравнению:



• на участке bc наряду с реакцией (a), скорость которой постепенно снижается, происходит выделение водорода:



• на участке cd протекает одновременно три реакции: (a), (б) и восстановление Cr^{6+} до Cr по следующему уравнению:



Роль анионов-катализаторов (SO_4^{2-} , F^- , Cl^-) в процессе восстановления анионов, содержащих Cr^{6+} , является наиболее спорным вопросом для всех существующих теорий. Значительное количество исследователей [3-17] объясняет положительное влияние катализирующих анионов их участием в процессах формирования и разрушения коллоидной плёнки на поверхности катода. Образование плёнки рассматривается как результат взаимодействия продуктов неполного восстановления анионов, содержащих Cr (VI), и компонентов раствора (H_2O , хромат-анионов и анионов-катализаторов). Существует точка зрения [18] о возможности образования сложных комплексных соединений между анионами хромата и катализаторами (типа гетерополикислот) и повышения способности этих комплексов к полному восстановлению.

Каспер [4] впервые совершил попытку дать теоретическое объяснение благоприятному влиянию SO_4^{2-} при их оптимальной концентрации и ухудшению этого влияния при недостаточной или чрезмерно высокой концентрации. Первым продуктом восстановления по Касперу является бихромат хрома $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, который затем восстанавливается до коллоидного хроми-хромата. Этот коллоид электрофоретически переносится к катоду и прекращает дальнейшее восстановление хромовой кислоты. SO_4^{2-} адсорбируется коллоидом с образованием комплексных катионов $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Достигнув катодной поверхности эти ионы разряжаются, а освобождающиеся в катодном слое сульфат-ионы за счёт своего присутствия уменьшают скорость электрофореза,

благодаря чему образование сплошной плёнки предотвращается. При чрезмерно высокой концентрации SO_4^{2-} их адсорбция становится слишком высокой, что приводит к образованию крупных коллоидных частиц и резкому снижению скорости электрофореза.

Концепция влияния анионов-катализаторов на процесс восстановления Cr (VI) подробно рассмотрена в работах Ж.П. Хоара [20-22]. Он предложил модель промежуточного комплексного соединения, образующегося между продуктами неполного восстановления Cr (VI) и анионами-катализаторами. Например, в растворах с добавлением сульфатов, по его мнению, происходит образование хром-оксисульфатного комплекса, который затем восстанавливается до металлического хрома.

Известно [23], что хромовые осадки, получаемые из электролитов на основе хромовой кислоты, могут иметь две различные кристаллические структуры: объём-центрированную кубическую (ОЦК) модификацию, называемую α -Cr, и гексагональную плотноупакованную (ГПУ), именуемую β -Cr. Также известно, что количество водорода в β -Cr значительно выше, чем α -Cr, и что электролитический осадок β -Cr является, по сути, гидридом хрома. Переход из гексагональной кристаллической модификации в кубическую сопровождается ~~значительным количеством выделяющегося водорода~~ выделением значительного количества водорода.

Фазовая структура хромового осадка зависит от условий проведения электролиза, в особенности от температуры. ОЦК хром осаждается при 45-55⁰ С и используется как функциональное, защитное и декоративное покрытие. ГПУ хромовые осадки требуют специальных условий получения, таких как низкая температура (ниже 10⁰ С), очень высокая концентрации хромовой кислоты (более 500 г/л) [24] или бихромата [25-26] и наличия органических добавок. Электроосаждение с применением импульсного тока взамен постоянного расширяет диапазон получения осадков β -Cr. В этих условиях ГПУ Cr может быть

получен из раствора при более низкой концентрации (350-400 г/л) и более высокой температуре (до 30°C).

Считается [24, 27], что в хромовокислых электролитах электрокристаллизация блестящих покрытий протекает в две стадии. Сначала формируются зародыши гексагональной структуры. По мере роста осадка он становится нестабильным и разрушается, формируя ОЦК решётку. Существует несколько точек зрения касаясь двухстадийной кристаллизации блестящего хромового покрытия. Рассматривая механизм электрокристаллизации хрома с различной фазовой структурой в работе С.А. Снейвли [24] предполагалось, что рН прикатодного слоя оказывает существенное влияние на формирование кристаллической структуры хрома.

Условия формирования гексагонального и кубического хрома могут быть рассмотрены с точки зрения молекулярно-статистической теории формирования новой фазы [27]. Установлено, что для формирования мелких кристаллитов гексагональной решётки требуется затратить меньшую свободную энергию, чем для кубической. Соответственно, в условиях формирования блестящих осадков процесс протекает путём формирования гексагональной структуры кристаллитов. По мере роста кристаллов требуемые затраты свободной энергии для формирования кубической модификации становятся ниже и, при достижении определённого размера зерна, оказываются меньше, чем для формирования гексагональной модификации. В результате гексагональная структура становится менее стабильной, чем кубическая, и в результате происходит фазовый переход ГПУ хрома в ОЦК.

Формирование гексагональной фазы на начальной стадии кристаллизации также связано с адсорбцией атомарного водорода. Адсорбция водорода приводит к снижению поверхностной энергии вновь формируемой структуры и увеличивает стабильность малых центров кристаллизации. Необходимо отметить, что промежуточная водородная фаза (или гидрид хрома) имеет объём элементарной ячейки на 8% больше, чем у кубической модификации.

Внедрённые в решётку хрома атомы водорода также снижают энергию, необходимую для формирования кристаллической решётки. По мере роста осадка уже сформированный слой отодвигается от поверхности, где выделяется водород, и фаза, образовавшаяся в начале электрокристаллизации, становится неустойчивой. В этих условиях хром совершает переход из ГПУ в ОЦК.

Также считается [24], что формирование гексагонального хрома или гидрида хрома связано с механизмом восстановления иона Cr (VI), в частности, с восстановлением ионов хрома промежуточных валентностей атомарным водородом. Когда гидрид хрома покрывается вновь формируемой фазой, он теряет контакт с атомарным водородом и разрушается, формируя кубическую решётку.

1.2. Сульфатные электролиты хромирования

Из всех типов электролитов хромирования, которые используются в гальваническом производстве, наиболее распространёнными являются сульфатные, которые часто называют универсальными. Эти электролиты достаточно стабильны в работе и менее агрессивны, чем саморегулирующиеся сульфатно-кремнефторидные электролиты. Основными компонентами сульфатных электролитов являются хромовый ангидрид и серная кислота. Название эти электролиты приобрели из-за наличия в них сульфата, как единственного аниона-катализатора. Содержание хромового ангидрида в сульфатных электролитах может меняться в широких пределах от 100 до 500 г/л. Серная кислота вводится в электролит в количестве, необходимом для поддержания соотношения концентраций $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=100:1$ (по массе). При этом достигается наиболее высокий выход по току. В зависимости от концентрации хромового ангидрида сульфатные электролиты подразделяются на разбавленные, стандартные и концентрированные [27]. Основные составы электролитов приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Основные сульфатные электролиты хромирования [3]

| Электролит | Содержание, г/л | | Характеристика |
|-------------------|--------------------------------------|--|--|
| | Хромовый ангидрид (CrO_3) | Серная кислота (H_2SO_4) | |
| Разбавленный | 130 – 175 | 1,3 – 1,75 | Выход по току 16-18%, наилучшая рассеивающая способность и наибольшая твёрдость осадков. Склонность к образованию шероховатых осадков при осаждении толстых слоёв. Электролит неустойчив по составу- достаточно быстро меняется соотношение CrO_3 - H_2SO_4 . |
| Стандартный | 220 – 250 | 2,2 – 2,5 | Выход по току 12-14%, рассеивающая способность средняя. Широкий интервал плотностей тока получения блестящих, твёрдых осадков. Колебания в соотношении CrO_3 : H_2SO_4 небольшие. |
| Концентрированный | 275 – 300 | 2,75 – 3,0 | Выход по току 8-10%, рассеивающая способность самая низкая. Электролит наиболее устойчив по составу. Осадки получают |

| Электролит | Содержание, г/л | | Характеристика |
|------------|--------------------------------------|--|--|
| | Хромовый ангидрид (CrO_3) | Серная кислота (H_2SO_4) | |
| | | | блестящими в широком интервале плотностей тока и отличаются наименьшей твёрдостью. |

Наиболее распространённые режимы электролиза соответствуют интервалу температур 45-70°C и плотности тока 30-70А/дм².

К преимуществам концентрированных электролитов относится их более высокая электропроводность, соответственно, возможность проводить процесс при более низком напряжении на ванне, чем при использовании разбавленных электролитов. Концентрированные электролиты менее чувствительны к посторонним примесям.

К недостаткам концентрированных электролитов относится их неэкологичность: чем выше в них концентрация Cr^{+6} , тем большее количество токсичных соединений хрома выносится с деталями в сточные воды, — тем и больше проблем с их очисткой и расходов на неё.

Преимущества разбавленных электролитов прежде всего в том, что они требуют меньших затрат при очистке сточных вод и при обезвреживании отработанных электролитов, а также в том, что при одних и тех же условиях из более разбавленных электролитов осаждаются более износостойкие покрытия с более высоким выходом по току. К недостаткам разбавленных электролитов относится низкая электропроводность, что может привести к необходимости использования более высоковольтных, чем обычно, источников тока и к большому расходу электроэнергии. Большие омические потери в разбавленных электролитах приводят к их разогреву, и к необходимости охлаждения и,

следовательно, к увеличению расходов. Однако на практике это соотношение $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=100:1$ не всегда соблюдается и иногда может составлять от 80:1 до 130:1. При соотношении 80:1 осаждаются наиболее гладкие, блестящие осадки, но рассеивающая способность таких электролитов хуже. При соотношении 130:1 наблюдается противоположная картина: осаждаются матовые покрытия с меньшим выходом по току, но несколько более равномерные.

1.3. Характеристики покрытий

Внешний вид осадков хрома, полученных в сернокислых электролитах, зависит от катодной плотности тока и температуры раствора. Изменяя режим электролиза можно получать матовые, серые, блестящие (износостойкие и защитно-декоративные) или молочные осадки. На Рисунке 1.2. приведены примерные границы режимов электролиза, при которых получают такие осадки хрома в разбавленных, стандартных и концентрированных электролитах [28].

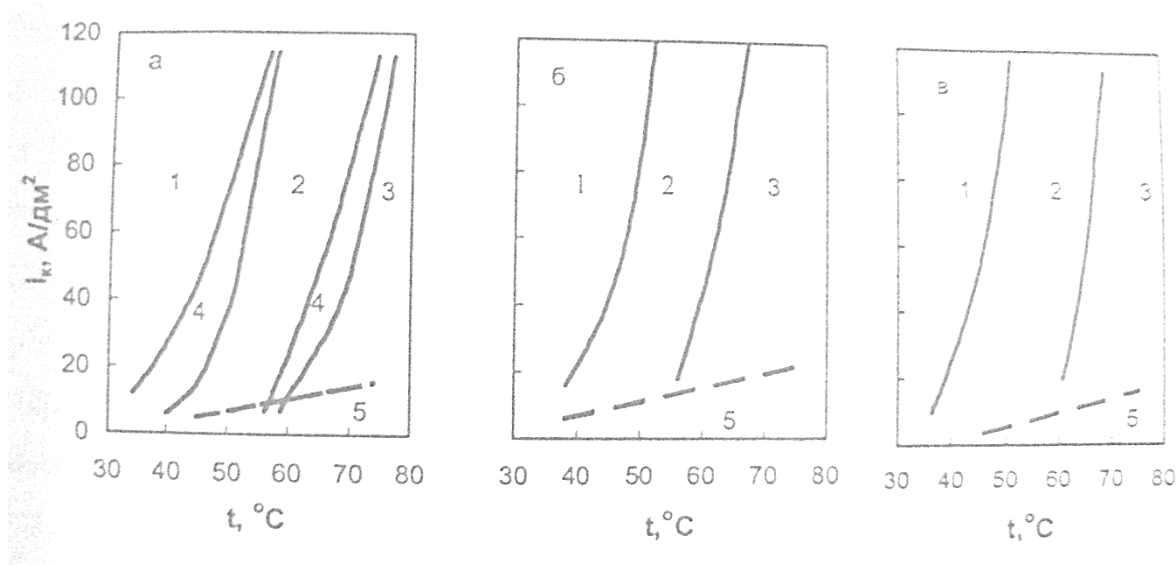


Рисунок 1.2. Области (1-5) получения осадков хрома различного типа в электролитах, содержащих хромовый ангидрид (г/л): а - 150; б - 250; в - 350; 1 - серо-матовые, 2 – блестящие, 3 - молочные, 4 - переходная зона, 5 - осадки отсутствуют.

Осаждение серых осадков хрома из сульфатных электролитов происходит при низких температурах (35°C и ниже) и плотности тока от 20 до 100A/dm^2 .

Серый хром обладает наименьшей смачиваемостью и наименьшей адгезией к другим металлам. Благодаря таким свойствам серый хром используется при хромировании пресс-форм, штампов, валов, при электролитическом производстве медной фольги, которая осаждается на хромированные валы, а затем с них снимается. Эти свойства покрытий серым хромом послужили основанием для применения их в стеклодувной промышленности для хромирования форм, которые используются для производства стекла, например, экранов телевизоров и компьютеров. Плохая смачиваемость покрытия и отсутствие сцепления с ним получаемых изделий позволяют легко извлекать их из формы.

Блестящие, износостойкие, твёрдые покрытия осаждают (обычно на сталь, алюминий или титан) из стандартных разбавленных электролитов в интервале температур 45-65°C и диапазоне плотностей тока 30-100А/дм².

Для получения защитно-декоративных блестящих покрытий толщиной до 1 мкм рекомендуют применять электролиты с концентрацией CrO₃ 300-400 г/л, H₂SO₄ 3-4 г/л [28-32]. Поскольку скорость, а, следовательно, и производительность процесса при получении тонких покрытий, не являются лимитирующими, при защитно-декоративном хромировании обычно поддерживают низкую плотность тока - на уровне 10-20А/дм², температуру 48-50°C. При этом чем ниже температура электролита, тем меньше интервал плотностей тока, при которых осаждаются блестящие покрытия. Сужение интервала плотностей тока опасно тем, что из-за плохой рассеивающей способности электролита на отдельных участках покрываемой поверхности плотность тока может выйти за эти пределы. В этом случае на таких участках возможно осаждение матовых покрытий. Поэтому при осаждении блестящих покрытий следует особенно тщательно контролировать температурный режим.

Осадки молочного хрома получают из сульфатных электролитов при высоких температурах электролита (65-70°C) и относительно низких плотностях тока (25-35 А/дм²).

1.4. Влияние различных факторов на процесс электроосаждения хрома

1.4.1 Влияние компонентов раствора

Г) Влияние примесей катионного характера

А) Трёхвалентный хром Cr (III) является неотъемлемой и, одновременно, необходимой и вредной (в больших количествах) примесью всех типов хромовокислых электролитов хромирования.

На аноде кроме выделения кислорода идёт анодное окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} , т.е. регенерация ионов Cr (VI) - реакция, обратная реакции (а, Рисунок 1.2.). Следовательно, при электроосаждении хрома в электролите в любой момент времени имеется некоторое количество трёхвалентного хрома.

Наличие некоторого количества ионов Cr (III) при хромировании не только полезно, но и необходимо. Объясняется это тем, что процесс хромирования протекает только при наличии на катоде фазовой плёнки, которая образуется только в присутствии ионов Cr (III), поскольку одной из её необходимых составляющих являются соединения данных ионов. При отсутствии в электролите Cr (III) электроосаждение металла невозможно.

Предельно допустимое содержание Cr (III) для каждого электролита хромирования, как правило, определяется в соответствии с технологическими особенностями процесса и требованиями, предъявляемыми к качеству и функциональным характеристикам хромовых покрытий (блеску, твёрдости, износостойкости и др.). Вместе с тем, обычно рекомендуется поддерживать концентрацию Cr (III) в электролите хромирования в интервале 2-5 г/л, но не более 8 г/л. Известно, что иногда можно получать хромовые покрытия хорошего качества даже из электролита, содержащего Cr (III) выше 8 г/л. Однако, учитывая возможность накопления в электролите кроме трёхвалентного хрома других вредных примесей, суммарный отрицательный эффект от загрязнений может оказаться весьма значительным.

Отрицательное действие повышенного (выше допустимого) содержания Cr (III) в электролите хромирования кратко может быть сведено к следующему:

- снижению выхода металла по току;
- увеличению сопротивления электролита, а, следовательно, и повышению напряжения на ванне;
- усилению шероховатости покрытия, образованию подгаров и даже дендритобразованию в местах с повышенной плотностью тока;
- увеличению неравномерности покрытия по толщине;
- ухудшению сцепления покрытия с основой;
- уменьшению интервала плотности тока осаждения блестящих покрытий [2].

Б) Ионы железа

Источником ионов железа в электролите является процесс анодного активирования стальных деталей в ванне хромирования. Такая операция приводит к растворению металла, т.е. как бы к «умышленному» загрязнению электролита ионами железа. Хромовая кислота окисляет ионы железа (II) до железа (III) с образованием ионов Cr^{+3} . Ионы железа могут также накапливаться в электролите непосредственно в процессе хромирования из-за подтравливания стали в тех местах, где реализуется низкая плотность тока [27].

Ионы железа являются нежелательными в электролитах хромирования. Предельное содержание железа в электролитах хромирования должно составлять не более 8-10 г/л. Отрицательное действие железа сводится к следующему [33]:

- увеличению сопротивления электролита и напряжения на ванне;
- сужению области блескообразования;
- усилению тенденции к подгару на краях деталей;
- шероховатости и питтингу осадков;

- уменьшению адгезии и повышению хрупкости хромовых осадков;
- нарушению баланса « CrO_3 /катализирующий анион» во фторсодержащих электролитах, поскольку ионы железа образуют сильный комплекс с ионами фтора и снижают их каталитическую активность.

В) Ионы меди

Источником загрязнений медью могут быть детали медной оснастки (подвески и контакты), которые, как правило, находятся в парах хромовой кислоты и подтравливаются. Медь очень легко растворяется в горячей концентрированной хромовой кислоте. Кроме того, части медной оснастки могут просто случайно падать в ванну, и медь будет растворяться в электролите. При хромировании медных изделий медь может растворяться в местах с низкой плотностью тока и подтравливаться в местах контактов. При этом дополнительно появляются ионы трёхвалентного хрома в количестве, эквивалентном окислению ионов меди, перешедших в раствор. Влияние ионов меди на процесс хромирования, как загрязнения электролита, подобно ионам железа.

Эффективных методов очистки электролитов хромирования, загрязнённых ионами железа и меди, на сегодняшний день нет. Обычно загрязнённый электролит разбавляют свежей порцией раствора для снижения концентрации вредного металла или, в крайнем случае, сливают на утилизацию [27].

Г) Ионы алюминия

Алюминий, подобно меди, используют для изготовления подвесок и штанг. Алюминий имеет хорошую электропроводность, но при его использовании требуется уделять больше внимания обеспечению надёжности контактов с подвешиваемой деталью. Алюминий не растворяется в хромовокислых электролитах с сульфатным катализатором, но легко образует комплексы с ионами фтора. Алюминий не оказывает такого вредного эффекта, как железо, и его действие суммируется с действием других металлических загрязнений.

Д) Ионы других металлов

Цинк не рассматривается в качестве серьёзного загрязнения электролита при осаждении функциональных (износостойких) хромовых покрытий. Однако при нанесении декоративных хромовых покрытий присутствие цинка в электролите может вызвать матовость осадков. Окисление цинка (также, как и других металлов) хромовой кислотой способствует восстановлению ионов Cr (VI) до Cr (III) и образованию избытка ионов трёхвалентного хрома в электролите.

Никель не является серьёзным загрязнителем - он пассивен в хромовой кислоте и не образует фторидных комплексов, а, следовательно, не нарушает анионный баланс в электролитах хромировании, содержащих фтор.

Олово не рассматривается в качестве вредной примеси. Оно используется при изготовлении свинцово-оловянных анодов.

Щелочные металлы: Na, K, Sr и др. не рассматриваются в качестве серьёзных загрязнений хромовокислых электролитов.

Общее содержание примесей катионного характера (железо, медь, цинк, алюминий и хром (III)) в электролите хромирования не должно превышать 6-12 г/л.

Раньше от катионных примесей освобождались проработкой электролита или высаживанием их в виде гидроксидов с последующей декантацией электролита. В настоящее время получает все большее распространение применение ионообменных технологий и электродиализа [12]. Методы очистки электролитов хромирования и сточных вод подробно описаны в книге С.С. Виноградова [34].

II) Влияние примесей анионного характера

Промывные воды (предварительной промывки) часто являются источником загрязнения электролитов хромирования различными анионами: сульфатами, хлоридами, нитратами, карбонатами, силикатами, фосфатами и др. Источником данных анионов, как правило, является водопроводная вода, используемая для

приготовления электролита хромирования. Хлориды могут также поступать из растворов активирования или никелирования, если после них была недостаточно тщательная промывка.

Сульфаты являются основным анионом-катализатором при электролитическом хромировании. Поэтому, если при приготовлении электролита используется водопроводная вода, её всегда предварительно надо анализировать на содержание сульфатов с тем, чтобы точно знать, какое количество серной кислоты необходимо будет вводить в электролит хромирования.

Избыточное содержание сульфатов в электролите хромирования обычно снижают, вводя в него карбонат бария. Образующийся нерастворимый в хромовой кислоте сульфат бария выводит избыток сульфатов из раствора, однако при этом увеличивается количество шлама на дне ванны.

Хлориды являются сильным катализирующим анионом. Они могут вызывать ухудшение качества покрытий за счёт изменения баланса в электролите «CrO₃/катализирующий анион». При декоративном хромировании присутствие в электролите хлоридов более 0,08 г/л приводит к образованию серых с питтингом покрытий, снижению выхода металла по току и даже подтравливанию хромовых осадков. Хлориды окисляются на свинцовом аноде и выделяются в виде газообразного хлора. Для эффективного и быстрого удаления хлоридов обычно используют свежеприготовленную окись серебра (Ag₂O), при взаимодействии с которой хлориды выпадают на дно в виде белого осадка. Для удаления 0,1 г/л хлоридов требуется 0,326 г/л окиси серебра. После многократной промывки декантацией из соли хлористого серебра может быть регенерировано металлическое серебро.

Нитраты редко обнаруживают в ваннах хромирования. Они могут попадать в электролит из-за плохой промывки деталей или ошибочно, например, когда в электролит вместо серной кислоты вводят азотную. Наличие нитратов в электролите хромирования может приводить к осаждению серых покрытий или даже к полному прекращению осаждения хрома. От нитратов сложно быстро

избавиться. Требуется длительный электролиз (при плотности тока 20-30 А/дм²) с соотношением площади анода к катоду 4:1. Нитраты восстанавливаются на катоде до ионов NH₄⁺ [2].

Бораты и фторбораты являются более слабыми катализирующими анионами, чем основные, поэтому они не используются одни, без других катализаторов. Бораты, добавленные в сульфатный электролит, увеличивают твёрдость, гладкость и даже блеск хромовых покрытий, однако при высоких плотностях тока они могут увеличивать матовость покрытий [12].

1.4.2 Влияние режима электролиза

А) Плотность тока

Особенностью процессов хромирования является применение очень высоких плотностей тока, значительно более высоких, чем в других гальванических процессах. При увеличении плотности тока выход по току хрома растёт. Наиболее распространённые режимы электролиза соответствуют интервалу температур 45-70°С и плотностям тока 30-70А/дм² (Рисунок 1.3.).

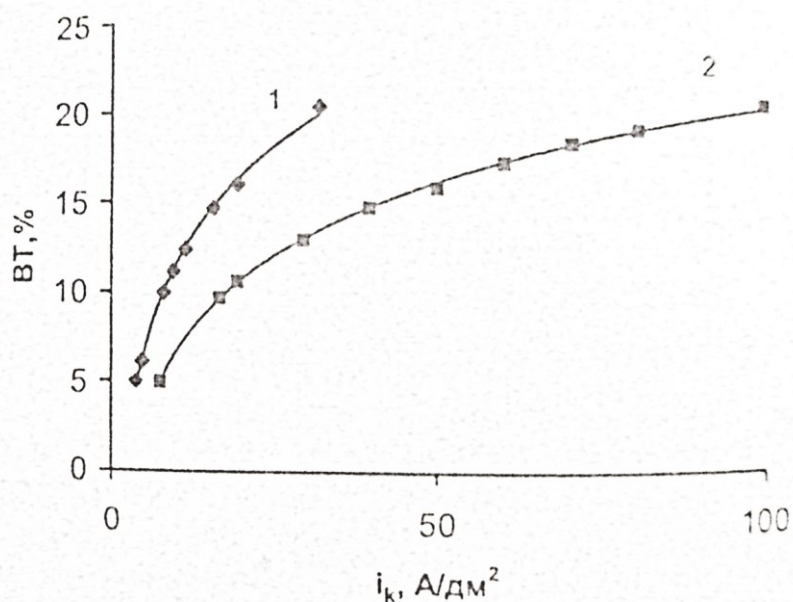


Рисунок 1.3. Зависимость выхода по току хрома от плотности тока при различных температурах электролита, содержащего 250 г/л CrO₃ и 2,5 г/л H₂SO₄;

1 - 45°С; 2 - 55°С.

Б) Форма тока

Уже в течение многих лет при нанесении гальванических покрытий используется новый тип выпрямителей, позволяющих осуществлять периодический реверс тока. Этот тип тока существенно отличается от тока, полученного от обычного выпрямителя тем, что, во-первых, на постоянную составляющую (базовый уровень А) накладываются импульсы с амплитудой С и длительностью F. Во-вторых, через определённые промежутки времени D, измеряемые в секундах, полярность меняется на противоположную с амплитудой В и сохраняется в таком состоянии в течение промежутка времени E, измеряемого в миллисекундах [11].

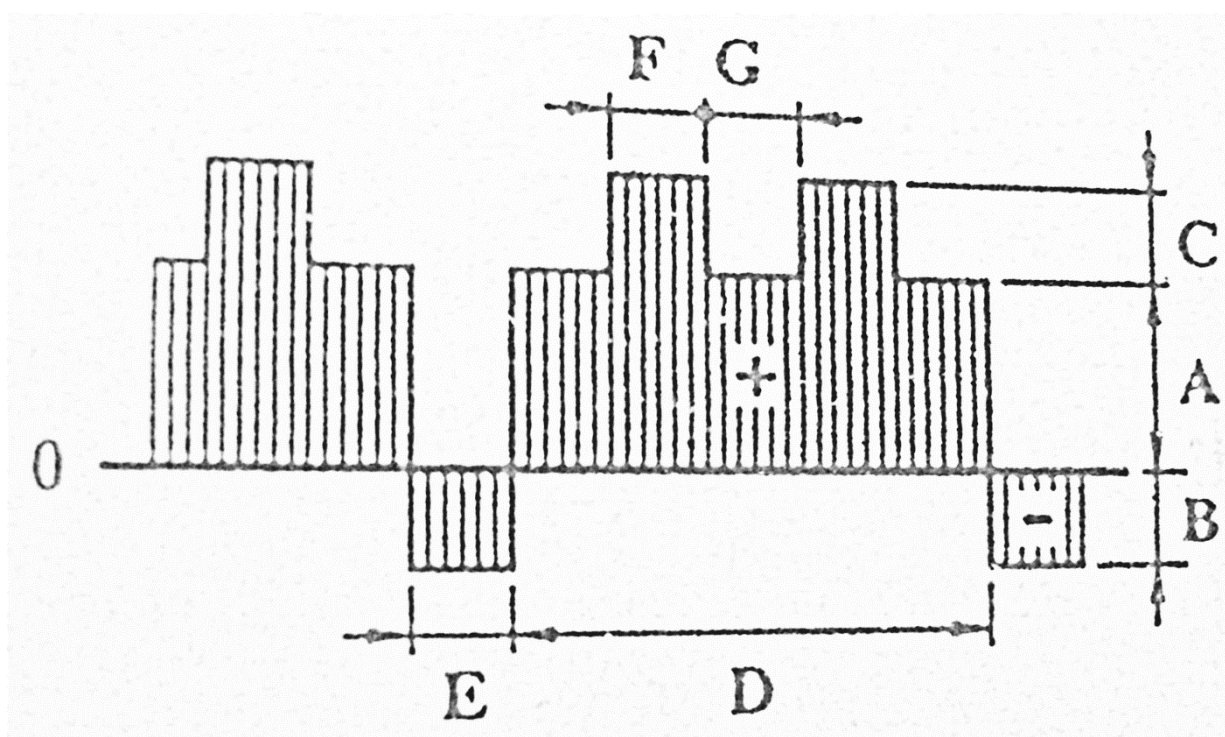


Рисунок 1.4. Пример формы тока с применением импульсного выпрямителя с реверсом полярности.

Так, например, в работе [35] показано, что электроосаждение хрома из растворов хромовой кислоты с использованием импульсного тока позволяет не только интенсифицировать процесс, но и менять структуру и, следовательно, свойства электролитического хрома. Влияние импульсного тока изучалось при осаждении хрома различной структуры, который получали из стандартного

сульфатного раствора хромовой кислоты при различных температурах и плотностях тока. Применение импульсного тока при осаждении молочного хрома (крупнокристаллический, без микротрещин) немного снижает внутренние напряжения (приблизительно на 20%), хотя содержание водорода в хrome и структура осадка при этом не меняются.

При осаждении полублестящего хрома (мелкокристаллический, с одиночными трещинами) импульсный ток ещё меньше снижает напряжения в осадке (приблизительно на 10%) и практически не влияет на наводороживание и структуру.

При осаждении блестящего хрома (очень мелкозернистый, с сеткой трещин) импульсный ток влияет на структуру осадка: блестящий хром переходит в полублестящий (60°C) или молочный (55°C). Однако содержание водорода при этом не меняется, а внутренние напряжения не снижаются.

Полученные результаты показывают, что применение импульсного тока немного снижает внутренние напряжения молочного хрома, не влияя на структуру и наводороживание осадка. В условиях же электролиза, при которых периодическое прерывание электролиза вызывает переход блестящего хрома в молочный (т.е. изменение структуры), напряжения, наоборот, имеют большие значения вследствие меньшего снижения их со временем электролиза.

Что касается наводороживания, то оно снижается в результате периодического включения тока лишь при определённом сочетании температуры и плотности тока осаждения хрома. Наводороживание хрома не является результатом лишь изменения структуры, а изменение структуры не обуславливается только водородом.

По-видимому, структура хрома, в частности мелкокристалличность, в основном определяется не адсорбцией водорода, а свойствами катодной плёнки, под которой происходит осаждение хрома. Стабильность плёнки, как коллоидной системы, различная в условиях осаждения хрома разной структуры и определяет, вероятно, степень адсорбционного торможения роста кристаллов. Поэтому

нарушения стабильного состояния плёнки (как результат протекания электролиза), особенно резко выраженные в условиях осаждения блестящего хрома, могут усиливать адсорбцию её частиц на поверхности осаждаемого металла и, таким образом, ингибировать их рост, приводя к образованию более мелкозернистого осадка. В этих условиях периодическое выключение способствует, по-видимому, устранению нарушений стабильности плёнки, вследствие чего осадок становится более крупнозернистым, т.е. блестящий хром переходит в молочный. Большая стабильность плёнки при осаждении молочного хрома может быть причиной отсутствия заметного влияния выключения тока на структуру. Поскольку влияние импульсного тока на наводороживание хрома проявляется при снижении температуры и повышении плотности тока, которые приводят к увеличению содержания водорода в осадке, можно полагать, что эффект пауз (снижение количества водорода во время паузы вследствие десорбции Н-атомов с поверхности электрода) связан с изменением соотношения между скоростями осаждения металла и распада гидрида хрома, образующегося в процессе электролиза в виде фазы CrH и стабильного при особых условиях. По мере того, как внешний слой осадка становится внутренним в процессе осаждения хрома, гидрид распадается с выделением водорода, что рассматривается многими исследователями причиной возникновения внутренних напряжений растяжения.

В работе [36] показано, что при нестационарном режиме электролиза металлический хром, получаемый из хромовокислых растворов, имеет гексагональную решётку (ГПУ), которая представляет собой фазу внедрения водорода и является CrH. При электролизе с постоянным током из таких же электролитов осаждается хром с объёмно-центрированной кубической решёткой (ОЦК). В обычных условиях электролиза CrH быстро распадается, а в определённом импульсном режиме он сохраняется вследствие капсулирования его окисно-гидроокисными соединениями Cr (III), которые, вероятнее всего, являются недовосстановленными продуктами электролиза, теряющими способность к дальнейшему восстановлению в паузе тока. Исследование

показало, что определяющими факторами для получения ГПУ хрома являются наличие бестоковой паузы определённой длительности и отношение её к длительности импульса тока.

Несколько авторов [37] сообщают о возможности образования нетрещиноватых хромовых покрытий при использовании импульсного тока высокой частоты (1 кГц) [38-41]. Вероятным объяснением получения подобных покрытий является то, что частое прерывание тока позволяет образовавшемуся водороду оторваться с поверхности и не включаться в хромовое покрытие с образованием гидрида хрома, который и является причиной образования трещин в осадке. Однако, хотя и существует возможность осаждать нетрещиноватый хром, используя импульсный ток высокой частоты, считается, что использовать данный метод в промышленности нельзя. Невозможно поддерживать точную пульсацию тока высокой частоты при таких больших токах (несколько тысяч ампер), которые применяются при осаждении твёрдого хрома.

Более многообещающим путём получения нетрещиноватого хрома является использование реверсивного тока низкой частоты [42-45]. Механизм осаждения хрома реверсивным током был достаточно изучен относительно недавно [45]. Было установлено, что при осаждении нетрещиноватого хрома необходимо, чтобы после каждого периода электроосаждения в анодный период было пропущено определённое количество электричества. В анодный период происходит восстановление водорода, который был растворен в хромовом покрытии при его осаждении.

Таким образом, применяя ток с периодическим изменением полярности [46], в котором после относительно продолжительных периодов постоянного тока следуют очень короткие периоды противоположной полярности, удаётся получить нерастрескивающийся хромовый осадок, который по сравнению с обычным хромовым покрытием, благодаря отсутствию трещин, обладает более высокой коррозионной стойкостью. Выход по току, определяемый из отношения

массы осадка к количеству ампер-часов, также заметно повышает соответствующую величину для обычного процесса хромирования.

К недостаткам применения данного вида тока относится то, что твёрдость нерастрескивающегося хромового осадка ниже, чем у обычного. Пластичность также снижается, поскольку её высокое значение несовместимо с отсутствием трещин. Нерастрескивающиеся хромовые осадки, получаемые непосредственно после электроосаждения, являются серыми, а не блестящими (как обычные), однако они легко механически полируются до зеркального блеска.

В целом, применение выпрямителей, позволяющих осуществлять периодический реверс тока, имеет следующие достоинства [46]:

- *Осаждаются покрытия более равномерные по толщине.*

Положительный эффект достигается вследствие изменения полярности на короткое время, что способствует удалению избыточного количества металла, осаждаемого на определённых участках поверхности во время катодных периодов, а также препятствует образованию дендритов. Кроме того, благодаря наложению положительных импульсов на постоянную составляющую, повышается рассеивающая способность электролита и уменьшается размер кристаллов осадка. В некоторых случаях удаётся проводить процесс электроосаждения при более высоких плотностях тока, сокращая таким образом время обработки деталей.

- *Повышение эффективности.*

Благодаря периодическому изменению полярности происходит (в особенности в щелочных растворах) частичное «рассасывание» диффузионного слоя, что ведёт к снижению напряжения на ванне и, соответственно, к снижению расхода электроэнергии.

- *Улучшение механических характеристик (повышение предела упругости и предела прочности на разрыв) [2].*

1.5. Исследования осаждения КЭП из электролитов-суспензий

1.5.1 Первые попытки описания процесса получения КЭП

В 1928 году Финк и Принц впервые опубликовали данные о возможности электрохимического соосаждения дисперсной фазы для получения самосмазывающихся медно-графитовых композиционных покрытий для применения в автомобильных двигателях [48]. Более активное исследование применения методов электроосаждения для получения композиционных покрытий началось довольно поздно, в начале шестидесятих годов XX века [48]. В 1962 году были выданы первые патенты на способы соосаждения различных типов частиц с металлической матрицей путём электроосаждения [49]. В качестве первого, широко известного, случая промышленного применения можно отметить соосаждение частиц SiC с никелевой матрицей, начавшееся в 1966 г. [49]. В течение 1970-х и 1980-х годов основные исследования были сосредоточены на необходимости получения покрытий с улучшенными механическими свойствами, защитой от коррозии и трибологическими характеристиками [50]. В 1990-е годы основные исследования по осаждению композиционных покрытий были направлены к новым областям применения, таким как электромеханические катализаторы, светочувствительные материалы и материалы для хранения энергии [51]. Помимо этого, развитие нанотехнологий с применением методов электроосаждения в течение последних десятилетий обеспечили получение большого количества специфических материалов - нанокристаллических осадков, наномультислоев и нанокомпозитов [50]. На Рисунке 1.5. показаны различные виды наноструктурных материалов, которые могут быть получены путём электроосаждения.


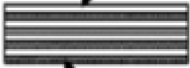


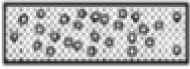
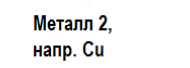
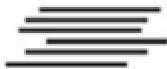

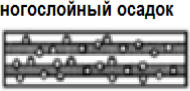
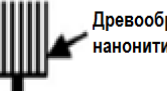
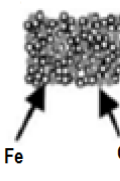
| Метод электроосаждения | Типы наноструктурных материалов | | | |
|--|---|--|---|---|
| | Наночастицы в металлическом осадке | Наномультислои | Нанотрубки/нанонити | Нанокристаллические материалы |
| Постоянный ток (DC) | Осадок одного металла  Наночастицы | Металл 1, напр. Ni  | Нанотрубки  | Одиночный металл  |
| Импульсный ток прямой полярности (PDC) | | | | |
| Импульсный ток с реверсом полярности (PRC) | Сплав  | Металл 2, напр. Cu  | Нанонити  | Сплав  |
| Потенциостатический (P) | | | | |
| Импульсный потенциостатический (PP) | Многослойный осадок  | | Древообразные нанонити  | Fe Co  |

Рисунок 1.5. Схематическое изображение, демонстрирующее универсальность метода электроосаждения для получения различных типов наноструктурных материалов [50].

1.5.2 Области применения

К основным направлениям применения электролитических композитов можно отнести увеличение износостойкости и коррозионной стойкости осадков, а также получение самосмазываемых покрытий [51, 52]. Металлические материалы могут быть упрочнены путём включения частиц оксидов, таких как Al_2O_3 и TiO_2 , карбидов, нитридов или волокон и нитевидных кристаллов [51-53]. Эти композиционные материалы имеют значительно более высокий предел текучести и твёрдость, чем чистые металлические покрытия [53, 54]. Путём соосаждения частиц с металлическим осадком возможно получение композиционных материалов, содержащих частицы твёрдых материалов, таких как алмазы, WC и SiC [55-57], обеспечивающих лучшую устойчивость при абразивном износе. Эти твёрдые материалы являются слишком хрупкими и имеют слишком низкую адгезию к металлическим поверхностям, чтобы использоваться непосредственно в качестве покрытий. Таким образом, металлическая матрица используется для удержания частиц друг с другом и способствуют хорошей адгезии к металлической поверхности детали.

Такие типы покрытий, в особенности использование композиционного материала Ni-SiC для покрытия стенок зеркал цилиндров в блоках из алюминиевых сплавов, являются главной причиной растущего интереса к методу электрохимического соосаждения [51, 52, 53, 58]. Включение субмикронных порошков, таких как Al_2O_3 , $BaSO_4$, Si_3N_4 , V_2O_5 и Cr_2O_3 в металлические покрытия значительно снижает скорость коррозии [54, 59, 60]. Композиционное покрытие также может снижать скорость коррозии материалов путём усиления адгезии лакокрасочных покрытий на металле. Металлическое покрытие имеет хорошую адгезию к металлической детали, а соосажденные частицы являются дополнительными участками закрепления лакокрасочного покрытия [51, 52].

Другое применение метода соосаждения для защиты от коррозии низколегированной стали было предложено Уотсоном [61]. Он получил покрытие из нержавеющей стали после термической обработки покрытия Fe-Ni, содержащее частицы хрома. Кроме того, электролитически осаждённые композиционные покрытия могут использоваться для увеличения срока службы металлических поверхностей, выступающих в качестве контактных групп [51, 52]. Частицы антифрикционных материалов, таких как графит, MoS_2 и PTFE в этих покрытиях уменьшают трение между металлическими поверхностями [62, 63]. Помимо этого, использование дисперсной фазы MoS_2 приводит к изменению микроструктуры самого металла матрицы путём измельчения блоков мозаики [118]. При этом металлическая матрица обеспечивает лучшую адгезию твёрдой смазки к металлической поверхности деталей. Помимо твёрдой смазки, относительно новым направлением в развитии практики электрохимического соосаждения выступает соосаждение жидкой смазки в металлическом покрытии. В этой технике микрокапсулы, содержащие жидкий смазочный материал, соосаждаются с металлическим покрытием [51, 52]. При использовании такого покрытия по мере износа металлической матрицы происходит вскрытие микрокапсул, таким образом обеспечивается попадание жидкого смазочного материала в зону трения. Электрохимическое соосаждение на данный момент

является исключительным способом для такого применения. И, наконец, Кеддам и соавт. [64] и Анани и соавт. [65] сообщают об использовании метода соосаждения для целей электрокатализа. Электроды производятся путём соосаждения частиц электроактивного материала с металлическим покрытием. Согласно исследованиям поведение таких электродов регулируется свойствами и количеством соосажденного материала.

1.5.3 Модели механизма электрохимического соосаждения частиц

Для того чтобы управлять процессом соосаждения частиц с металлическим покрытием необходимо иметь более полное понимание основных механизмов, происходящих в системе, чему может способствовать разработка математической модели. Существует несколько теоретических моделей, которые описывают явление соосаждения. Но, к сожалению, на данный момент большинство из них не в состоянии точно предсказать количество включённой дисперсной фазы. Кроме того, модели, описывающие включение частиц микронных размеров, не могут быть применимы для включения частиц наноразмеров.

Более мелкие частицы подвергаются воздействию случайных сил в результате теплового движения [66]. Пока ни одна модель не описывает полностью всех межфазных явлений, происходящих на границе раздела между частицей и электролитом, и межфазного взаимодействия между частицей и растущим на катоде слоем металлического осадка в процессе соосаждения.

1.5.3.1 Модели механизма, не учитывающие гидродинамические условия

Первые попытки объяснения процесса электрохимического соосаждения были предприняты Витнерсом в 1962, в которых он предположил, что положительно заряженные частицы перемещаются в сторону отрицательно заряженного катода при помощи электрофореза [49]. Однако данное объяснение не кажется достоверным, принимая во внимание состав растворов для нанесения покрытий. Классические электролиты в гальванотехнике имеют высокую

концентрацию ионов, ввиду чего перенос частиц путём электрофореза становится пренебрежимо мал из-за низкого градиента потенциала в электролите. Тем не менее идея об участии электрофореза является частью многих моделей соосаждения. В 1972 Сайфуллиным [67, 110] одним из первых была предложена стадийная модель механизма соосаждения частиц, которая, помимо электрофоретического переноса частиц, обращает внимание на значительное влияние механизма подвода и удержания частиц на поверхности электрода, а также учитывает влияние поверхностных и электрокинетических явлений на границе раздела электролит/частица. Однако данная модель не рассматривала распределение частиц по поверхности электрода и имела значительные отклонения от экспериментальных данных по составу получаемых покрытий. В последующие десятилетия многие исследователи предлагали новые или усовершенствованные модели механизма соосаждения инертных частиц с металлической матрицей - большинство из них не имеет существенного значения. Краткий обзор моделей приведён в статье [68].

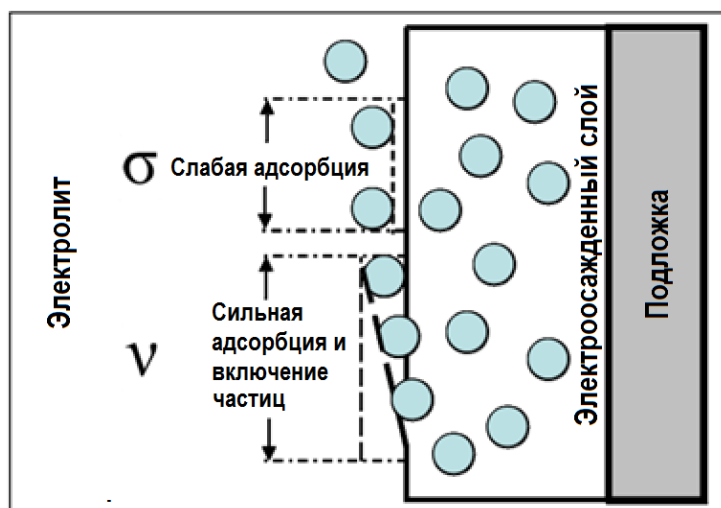


Рисунок 1.6. Схематическое изображение двухступенчатого процесса соосаждения [69].

Модель, представленная Гуглиelmi в 1972 [69], вносит огромный вклад в понимание процессов соосаждения. Он предложил двухступенчатый механизм, состоящий из электрофоретической и адсорбционной стадии. На первой стадии, имеющей физическую природу, частицы, приближаясь к катоду, становятся слабо адсорбированными на поверхности электрода. При этом слабо адсорбированные частицы по-прежнему остаются окружёнными облаком ионов.

На следующей стадии частицы теряют ионное облако и становятся жёстко адсорбированными на катодной поверхности. Данная стадия, согласно данной модели, имеет электрохимический характер и зависит от величины электрического поля на катоде. На конечной стадии жёстко адсорбированные частицы зарастают металлическим осадком. Согласно этой модели стадия слабой адсорбции описывается изотермой Ленгмюра, учитывающей доступную для слабой адсорбции площадь поверхности,

$$\sigma = \frac{k^* C_p^\infty}{1 + k^* C_p^\infty} (1 - \nu), \quad (1.1)$$

где σ – заполнение поверхности слабо адсорбированными частицами;

C_p^∞ - концентрация частиц в объеме раствора;

ν – заполнение поверхности сильно адсорбированными частицами;

коэффициент k^* – зависит от интенсивности взаимодействия частицы с катодом.

Очевидно, что вторая стадия также зависит от ν , и эту зависимость Гуглиелми считает линейной. Учитывая факторы для описания зависимости величины электрического поля на катоде, выражаемого катодным перенапряжением (η), была получена следующая формула для описания степени сильной адсорбции

$$V_p = \sigma \nu_0 e^{B\eta}, \quad (1.2)$$

где ν_0 и B - константы.

Скорость осаждения металлов определяется законом Фарадея:

$$V_m = \frac{M_m i}{n F \rho_m}, \quad (1.3)$$

где V_m – масса осаждённого на электроде металла;

M_m – молярная масса метала;

i – плотность тока;

n - валентное число металла;

F – число Фарадея;

ρ_m – плотность металла

Учитывая то, что не все участки катода могут быть доступны для соосаждения, выражение зависимости плотности тока от перенапряжения по уравнению Тафеля может быть записано в виде:

$$i = (1 - \vartheta)i_0 e^{A\eta}, \quad (1.4)$$

где i_0 – плотность тока обмена.

Исходя из предположения, что объёмная фракция включённых частиц (β) будет близка по своему значению к доле заполнения поверхности сильно адсорбированными частицами и $\beta \ll 1$, суммарное выражение для данного показателя можно записать в виде:

$$\frac{C_p^\infty}{\beta} = \frac{M_m i_0^{(B/A)}}{nF\rho_m v_0} i^{(1-B/A)} \left(\frac{1}{k^*} + C_p^\infty \right), \quad (1.5)$$

где константы k^* , v_0 и B зависят от типа системы металл-частицы и должны быть определены экспериментально в ходе соосаждения, тогда как другие параметры (A и i_0) могут быть измеренными или известными константами.

В 1987 году Цэлисом и соавт. [70] был предложен пятиступенчатый механизм соосаждения частиц с металлическим покрытием, который в общем виде продолжает идею модели Гуглиелми. На первой стадии частицы находятся в объёме раствора с адсорбированными ионными облаками. На второй и третьей стадии частицы перемещаются к катоду за счёт конвекции и диффузии. На четвертой стадии частицы адсорбируются к поверхности катода, оставаясь при этом окружёнными ионными облаками. На конечной стадии частицы необратимо включаются в металлический осадок за счёт восстановления адсорбированных на их поверхности катионов металлов.

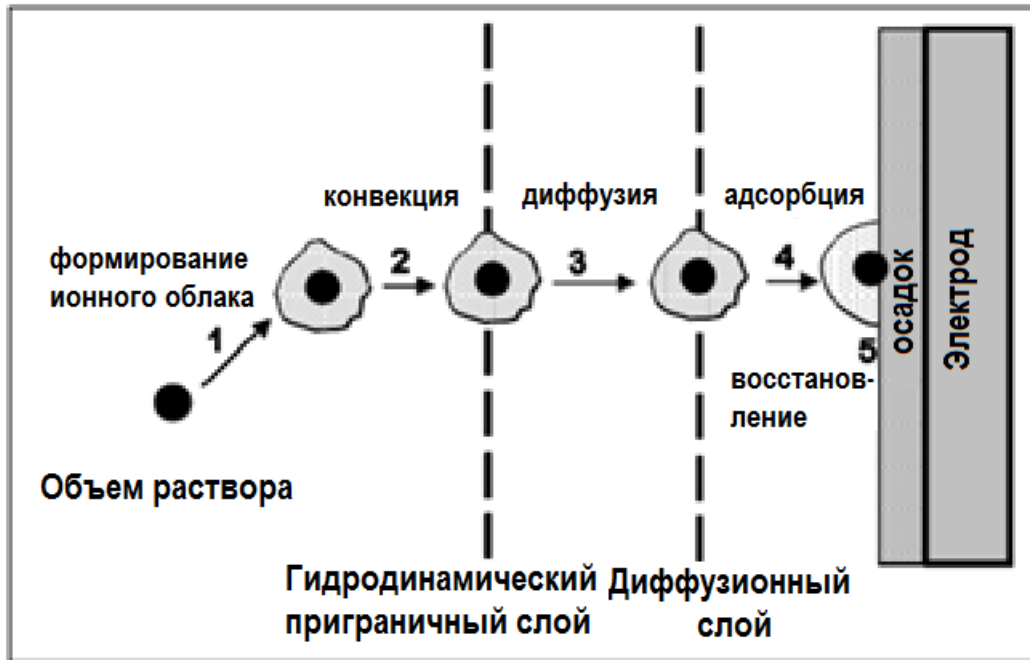


Рисунок 1.7. Пятистадийный механизм соосаждения частиц [70].

В этой модели авторы вводят уравнение, связывающее массу частиц (W_p), число частиц, пересекающих диффузионный слой (N_p), и коэффициент вероятности включения частицы (P) с увеличением массы включающихся частиц на единицу времени и площади поверхности (ΔW_p):

$$\Delta W_p = W_p N_p P. \quad (1.6)$$

Так, если ΔW_m является приростом массы за единицу времени и площади поверхности для осаждения чистого металла, то массовое процентное содержание включённых частиц может быть выражено следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \text{Массовая доля внедрённых частиц (\%)} &= \frac{\Delta W_p}{\Delta W_m + \Delta W_p} \cdot 100\% = \\ &= \frac{W_p N_p P}{\frac{Mi}{nF} + W_p N_p P} \cdot 100\%. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Здесь учтено соотношение

$$\Delta W_m = \frac{Mi}{nF}, \quad (1.8)$$

где M - масса осаждённого металла,

i - плотность тока,

F - постоянная Фарадея.

Недостатком данной модели является то, что значения коэффициента вероятности неизвестны.

В 1993 году Хван и Хван [71] предложили более обобщённую модель по сравнению с моделью, предложенной Цэлисом и соавт., однако фактически она является очень схожей с моделью Гуглиелми.

1.5.3.2 Модели механизма, учитывающие гидродинамические условия

В 1974 году Криппер и Фостер [72] предложили математические выражения, которые гидродинамический коэффициент (h). Согласно их модели:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{N^* h C_v}{1 + h C_v} \quad (1.9)$$

где V_p - объёмная доля частиц в осадке,

N^* - число подводимых частиц за 1 секунду, пригодных для соосаждения.

Параметр h связан с несколькими факторами, и определяется следующим выражением:

$$h = h^* (q \Delta E + Li^2 - ab), \quad (1.10)$$

где h^* - постоянная,

q - плотность заряда частицы,

ΔE – градиент катодного потенциала,

i - плотность тока,

L является численным выражением прочности связи на границе раздела металл/частица на единицу площади поверхности,

коэффициент a связан с формой, размером и плотностью частиц,

коэффициент b зависит от режима перемешивания.

Тем не менее взаимное влияние некоторых факторов является сложным. Авторы пришли к выводу, что частицы с адсорбированными ионами могут

электростатически переноситься к катоду и образовывать физическую связь между частицами и катодом в результате восстановления металла.

Гурьяновым Г.В. в 1985 году [118] был представлен ряд моделей гидродинамического поведения частиц дисперсной фазы при различных конфигурациях ванн и режимах течения электролита. Показано влияние гидродинамического режима на содержание дисперсной фазы в композиционном покрытии.

В 1988 году Гуо и соавт. была предложена модель, основанная на явлениях массопереноса, где они используются критерии подобия - безразмерные числа, определяемые факторами, влияющими на массоперенос [73].

Они изучали процесс соосаждения в системе Cu-SiC при течении суспензии в канале. Поскольку удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными было получено только для ограниченного диапазона экспериментальных данных, не было до конца ясно, может ли эта модель предсказать важные параметры системы, такие как максимум концентрации частиц по отношению к плотности тока.

Вальдес и Чех [74] в 1987 году предложили модель соосаждения на вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭ). Уравнение непрерывности на основе дифференциального баланса массы было выбрано в качестве отправной точки, на основании которой были рассмотрены различные процессы массопереноса (броуновского движения и конвекции) для электролитов с частицами. В соответствии с данной моделью скорость электрохимического соосаждения частиц можно записать в виде

$$r_p = K^0(C_s^p)n \left[\exp\left(\frac{-\alpha ZF}{RT}\eta_a\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)ZF}{RT}\eta_a\right) \right], \quad (1.11)$$

где K^0 является электрохимической константой скорости реакции, которая зависит от C_s^p , концентрации электроактивных частиц (катионов металлов), адсорбированных на поверхности частиц,

η_a - перенапряжение активации.

Представленная выше модель приводит к уравнению Фрумкина-Фольмера, которое показывает, что восстановление адсорбированных катионов металла является определяющим фактором, управляющим включением частиц.

В 1992 году Франсаером и соавт. [66] была предложена модель траектории для соосаждения частиц на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). В этой модели уравнение Навье-Стокса для ВДЭ было решено с помощью разложения на ряд Тейлора. При этом учитываются конвекция жидкости и движение частиц в ней. На Рисунке 1.8. ниже показаны силы и моменты, которые рассматриваются в решении уравнения траектории движения частицы.

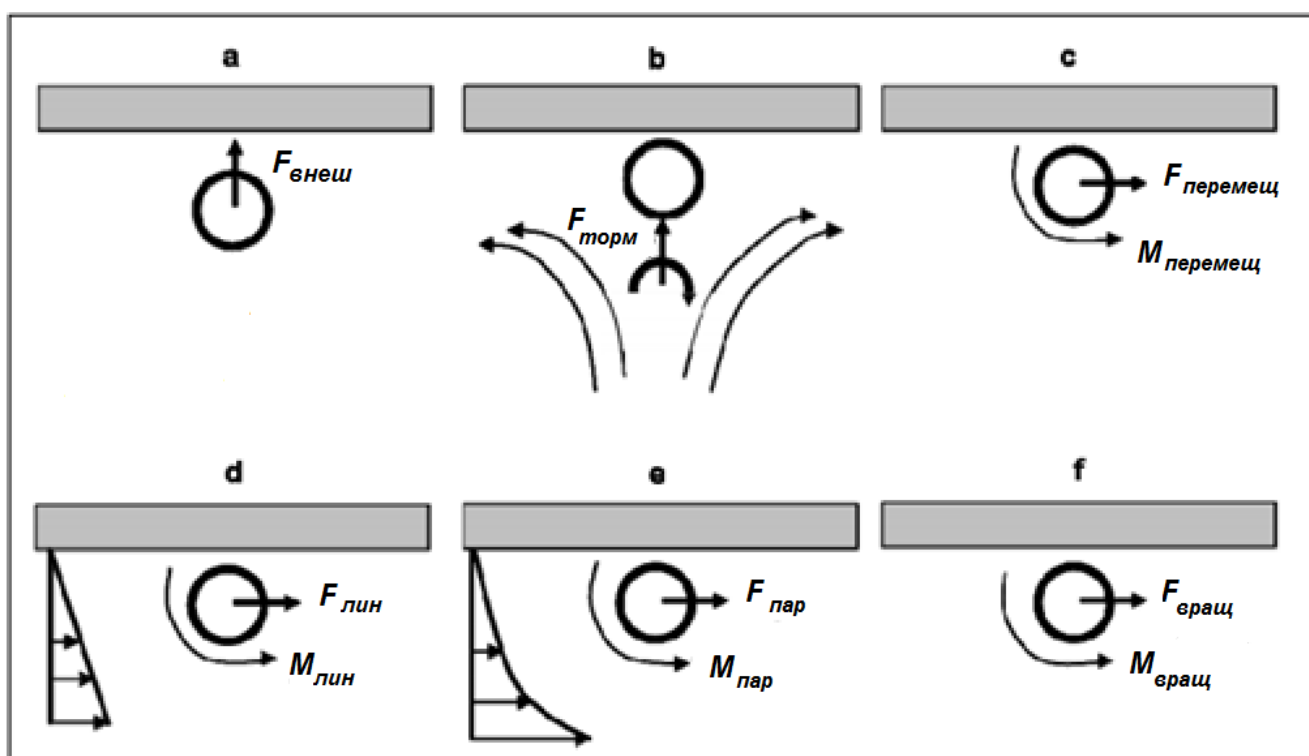


Рисунок 1.8. Влияние различных гидродинамических сил, действующих на частицы вблизи электрода: а) частицы, движущейся по нормали к поверхности под действием внешней силы; б) стационарной частицы при торможении потока жидкости; с) частицы, движущейся параллельно поверхности; д) стационарной частицы при сдвиге в линейном потоке; е) стационарной частицы при движении в квадратичном (параболическом) потоке; ф) частицы, вращающейся вокруг оси, параллельной поверхности [66].

Для того, чтобы получить нормальную скорость движения частиц к катоду, был составлен баланс сил, действующих на сферическую частицу. Согласно данной модели гидродинамические силы должны соответствовать внешней силе в любой момент времени вдоль траектории частицы.

$$F_{\text{внеш}} + F_{\text{торм}} + F_{\perp} = 0, \quad (1.12)$$

где $F_{\text{внеш}}$ — это внешняя сила, действующая в любой момент времени вдоль траектории частицы,

$F_{\text{торм}}$ — это сила, толкающая частицы в сторону электрода, который оказывает осесимметричное торможение потока с частицей,

F_{\perp} - это сила сопротивления, действующая на частицу при её движении в направлении, перпендикулярном электроду.

Из этого уравнения было выведено следующее равенство, которое показывает скорость частицы, которая необходима для достижения катода:

$$\frac{dz_p}{dt} = a_p^2 v_{\text{торм}} \frac{F'_{\text{торм}}}{F_{\perp}} - \frac{F_{\text{внут}}}{6\pi a_p F'_{\perp}}, \quad (1.13)$$

где a_p - радиус частицы;

ω - скорость вращения электрода,

$$F_{\text{торм}} = -6\pi\mu a_p^3 F'_{\text{торм}} i_z, \quad (1.14)$$

где μ – динамическая вязкость электролита.

$$v_{\text{торм}} = fl \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}}, \quad (1.15)$$

где f – коэффициент трения;

ν – кинематическая вязкость раствора.

$$F_{\perp} = 6\pi\mu a_p \frac{dz_p}{dt} F'_{\perp} i_z. \quad (1.16)$$

Следует отметить, что все силы и моменты, обозначенные индексом « \prime » являются нормально действующими относительно силы Стокса. Более подробное описание приведено в статье [66].

Данная модель также рассматривает другие внешние силы, действующие на частицу. К ним относятся: дальнодействующие силы, которые включают в себя силу тяжести (F_g) и плавучести (F_b), электрофоретические силы ($F_{\text{электр}}$), сила диспергирования, которая, как предполагается, будет определяться Лондон/Ван-дер-Ваальсовой силой ($F_{\text{ЛВДВ}}$), сила взаимодействия двойных электрических слоёв между частицей и поверхностью электрода ($F_{\text{ДЭС}}^{\Psi-\Psi}$), концентрация электролита и величина электрического поля (E).

Суммируя вышесказанное, сила адгезии для электролитического соосаждения частиц дисперсной фазы может быть выражена как:

$$F_{\text{адг}} = F_{\text{ЛВДВ}} + F_{\text{ДЭС}}^{\Psi-\Psi} + F_g + F_b + F_{\text{электр}} = F_{\text{сдвиг}} - F_{\text{торм}}. \quad (1.17)$$

Уравнение показывает, что для включаемой частицы усилию сдвига $F_{\text{сдвиг}}$ (возникает из-за вращения частицы или потока жидкости) противодействует сила сцепления и гидродинамическая сила торможения участка потока $F_{\text{торм}}$.

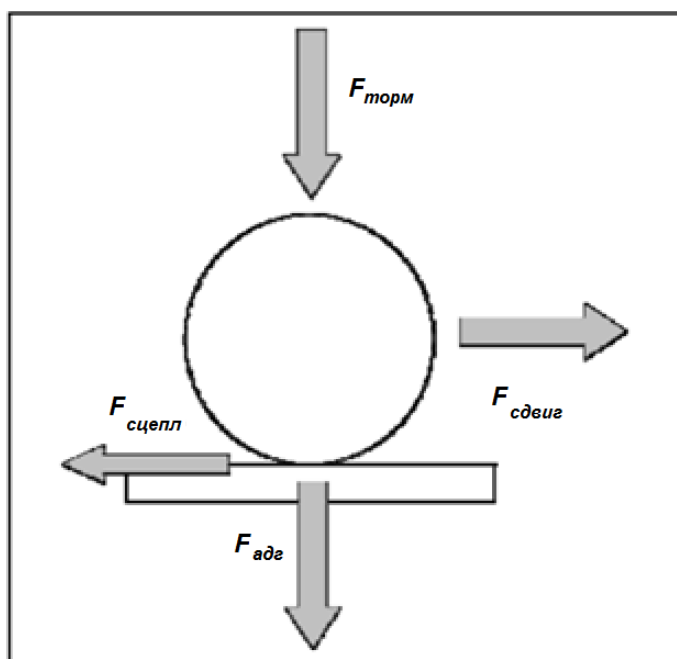


Рисунок 1.9. Силы, действующие на частицы вблизи плоской поверхности [66].

В непосредственной близости от электрода закрепление частиц регулируется удельной силой, которая создаётся за счёт электродного взаимодействия частиц. Это взаимодействие происходит на очень малом расстоянии, которое может быть описано теорией ДЛФО и отталкивающей силой, которой является сила гидратации. Гидродинамическая модель траекторий даёт

очень хорошее математическое описание для лучшего теоретического понимания явлений, участвующих в процессе соосаждения. Однако эта модель применима для частиц размером более 1 мкм и не применима напрямую для наночастиц. Для частиц такого малого размера сила тяжести может не иметь важного значения, при этом важную роль может играть тепловое движение.

Варекееном и соавт. [75] в 2000 году была предложена модель для соосаждения наночастиц. В этой модели используется первый закон Фика и параметры диффузионного слоя. Объединив данные закономерности может быть получено следующее выражение:

$$J_p = -1.554\nu^{-1/6} D_p^{2/3} (c_{p,0} - c_{p,s})w^{1/2}, \quad (1.18)$$

где $c_{p,s}$ - концентрация частиц на поверхности,

$c_{p,0}$ - концентрация частиц в объёме,

D_p - коэффициент диффузии,

ν - кинематическая вязкость раствора.

Отношение числа молей частиц к числу молей атомов металла равно отношению их потоков J_p / J_m . Уравнение можно записать в виде:

$$J_p = \frac{3V_{m,M}}{4\pi r^3 z F N_A} \frac{x_V}{1-x_V} i \quad ; \quad J_m = \frac{i}{zF}, \quad (1.19)$$

где $V_{m,M}$ - молярный объем металлического осадка,

x_V - это объёмная доля частиц в плёнке,

N_A - это число Авогадро,

r - радиус частицы,

z - это заряд иона металла,

F - постоянная Фарадея,

i - плотность тока.

Объединение уравнений приводит к следующему выражению, в котором соотносятся объёмная доля частиц v_p в зависимости от скорости вращения электрода w и плотности тока:

$$\frac{x_v}{1-x_v} = \frac{4\pi r^3 z F N_A}{3V_{m,M}} (1.554 D_p^{2/3} v^{-1/6}) (c_{p,o} - c_{p,s}) \frac{w^{1/2}}{i}. \quad (1.20)$$

В данной модели авторы предположили, что частицы перемещаются к поверхности катода за счёт конвекции и диффузии. Включение частиц зависит от их времени пребывания на поверхности и скорости роста покрытия. Частицы могут диффундировать в сторону от поверхности и не включаются, если скорость роста осадка металла меньше, чем время пребывания частиц на поверхности. Тем не менее более высокая скорость роста металла по сравнению с временем пребывания частиц приводит к включению частиц в осадок. В своём объяснении авторы рассматривали 100% выход по току металла и не учитывали, что во многих случаях происходит выделение водорода. Внимательное рассмотрение этих уравнений показывает, что данный параметр, не учитываемый авторами, имеет непосредственное влияние на время пребывания частиц на поверхности электрода, которое авторы рассматривали в качестве определяющего фактора.

В 2002 году указанные авторы [76] расширили представленную ранее модель путём введения гравитационного эффекта, действующего на частицы. В этой модели суммарная сила, действующая на частицу, описывается следующим уравнением:

$$F_{\text{общ}} = F_d + F_g, \quad (1.21)$$

где F_d - сила диффузии,

F_m - сила тяжести.

Уравнение можно переписать в виде

$$F_{\text{общ}} = -\Delta M - mg. \quad (1.22)$$

В соответствии с Эйнштейновской силой диффузии для отрицательного градиента химического потенциала (M)

$$F_{\text{общ}} = \frac{k_B T}{c} \Delta c + \frac{4\pi r^3}{3} \rho g, \quad (1.23)$$

где k_B – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

учитывая, что для идеального раствора

$$-\Delta M = \frac{k_B T}{c} \Delta c. \quad (1.24)$$

Результирующую сил, действующую на одну твёрдую частицу в однородном растворителе, можно записать в виде

$$F_{\text{общ}} = f \dot{v}, \quad (1.25)$$

где \dot{v} – скорость частицы,

f — это коэффициент трения ($f = 6\pi\mu r$ в соответствии с законом Стокса).

Таким образом, комбинируя данные выражения приходим к

$$F_{\text{общ}} = \frac{k_B T}{c} \Delta c + \frac{4\pi r^3}{3} \rho g = 6\pi\mu r \dot{v}. \quad (1.26)$$

Поток частиц J_p рассматривается как $c\dot{v}$. Подставляя скорость в уравнение

$$J_p = \frac{k_B T}{6\pi\mu r} \Delta c + \frac{2\rho g r^2}{9\mu} c \quad (1.27)$$

и принимая во внимание диффузионную модель Нернста для Δc , уравнение потока может быть записано следующим образом:

$$J_p = D_p \frac{(c_{p,o} - c_{p,s})}{x_{dl}} - \frac{\rho g r^2}{9\mu} (c_{p,o} - c_{p,s}), \quad (1.28)$$

где

$$D_p = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}, \quad (1.29)$$

$$\Delta c = \frac{(c_{p,o} - c_{p,s})}{x_{dl}}. \quad (1.30)$$

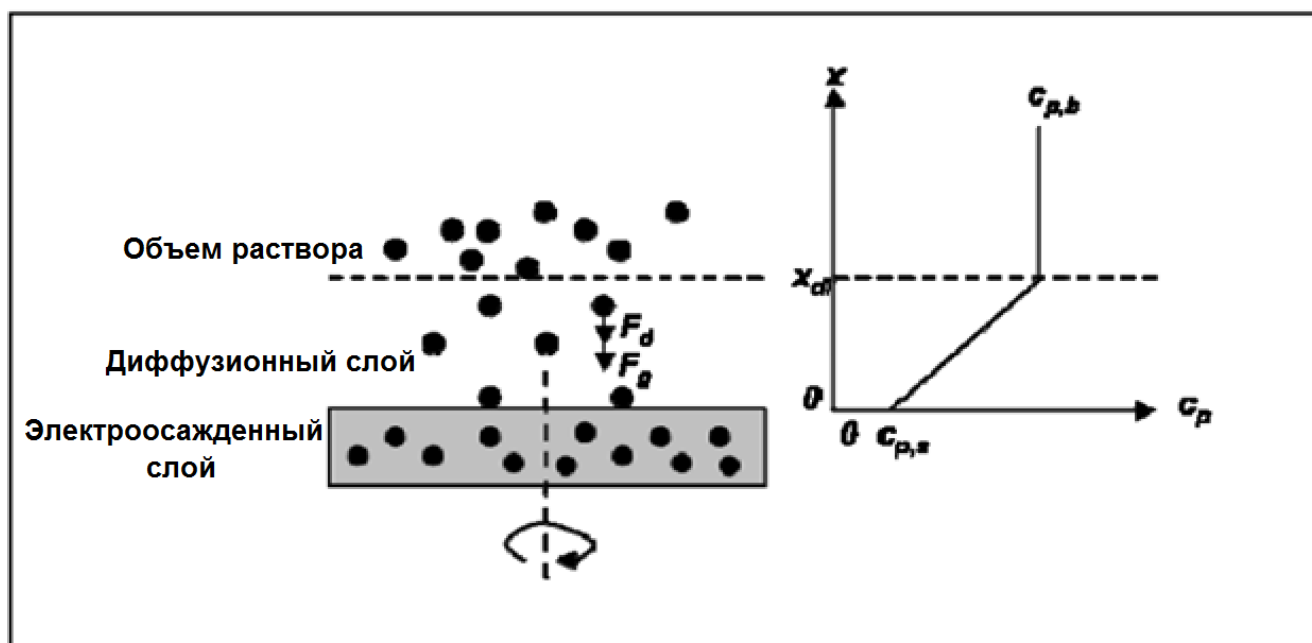


Рисунок 1.10. Схематичное изображение диффузионных и гравитационных сил, действующих на частицу при горизонтальном расположении электрода [76].

В конечном счёте объёмная доля частиц выражается соотношением, включающим скорость вращения и плотность тока:

$$\frac{x_V}{1-x_V} = \frac{V_p}{V_m} = \frac{4\pi r^3 z F N_A}{3V_{m,M} i} \left[0.62 D_p^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} (c_{p,o} - c_{p,s}) - \frac{\rho g r^2}{9\eta} (c_{p,o} - c_{p,s}) \right]. \quad (1.31)$$

В соответствии с данной моделью сила тяжести важна для частиц больших размеров, в то время как её действие ничтожно мало для частиц малых размеров. Беркотом и соавт. [77] была предложена модификация модели, разработанной Гуглиелми, в которой предполагается использовать два корректирующих фактора, учитывающих влияние адсорбции и гидродинамических условий.

1.5.4 Параметры эксперимента, влияющие на процесс соосаждения

1.5.4.1 Концентрация частиц, тип, форма и размер

Сауттер [78] отметил увеличение объёмной доли частиц Al_2O_3 в никелевой матрице с увеличением концентрации частиц в растворе. Аналогичные зависимости были подтверждены последующими исследователями для широкого спектра систем металл-частицы [53, 63, 69, 73, 80-91]. С другой стороны, значения количества включённых частиц различаются в зависимости от природы системы.

Например, Греко и Балдауф [53] установили, что содержание частиц TiO_2 в никелевой матрице в три раза больше, чем Al_2O_3 при одних и тех же условиях осаждения. Кроме того, Цэлис [84] показал, что $\gamma-Al_2O_3$ соосаждается в электролитах меднения в значительно меньших количествах, чем $\alpha-Al_2O_3$.

На данный момент не опубликованы исследования о влиянии формы частиц на интенсивность соосаждения. Тем не менее форма частиц влияет на процесс адсорбции частиц на катоде, адсорбцию ионов на поверхности частиц и стабильность суспензии, что оказывает влияние на процесс соосаждения [92].

С точки зрения влияния размера частиц на соосаждение отмечаются различные результаты. Для систем $Ni-Al_2O_3$ [93] и $Ni-Cr$ [83] увеличение процентного содержания внедрённых частиц отмечалось при увеличении размера частиц. Кроме того, было показано, что количество фосфора, соосажденного с Cu линейно возрастает с увеличением размера частиц [89]. В противоположность этому, лишь незначительное влияние размеров частиц наблюдалось для системы $Ni-Al_2O_3$ [90], а для системы $Ag-Al_2O_3$ отмечалось уменьшение количества включений для более крупных частиц [88].

1.5.4.2 Компоненты электролитов, добавки и устойчивость раствора

Для разных типов растворов электролитов наблюдаются различные количества включений в случае применения одних и тех же типов частиц. Например, Брандес и Голдторп [93] наблюдали, что частицы Al_2O_3 соосаждаются в электролитах меднения и никелирования, но в растворах хромирования соосаждения не происходит. Кроме того, в кислом электролите меднения осадки $Cu-Al_2O_3$ получались неудовлетворительными, тогда как в цианидном растворе было возможно получать качественные покрытия. В отличие от большого количества сообщений о качественном влиянии состава раствора на соосаждение, количественных данных касаясь данного эффекта не много. Виллиамс и Мартин [63] обнаружили, что при увеличении концентрации $CuCN$ в цианидном электролите меднения количество включений кремниевых волокон увеличивается.

В стандартные растворы для осаждения металлических покрытий часто вводятся блескообразующие или смачивающие добавки, которые влияют на процесс соосаждения из таких растворов. Томашевский и соавт. [59] сообщают, что различные блескообразующие добавки оказывают разное влияние, но в общем, использование ПАВ увеличивает количество соосажденных частиц. Греко и Балдауф [53] подтверждают данное явление и указывают, что введение блескообразующих добавок является одним из способов увеличения количества соосажденных частиц. С другой стороны, некоторые исследователи [84, 93] наблюдали уменьшение содержания частиц при добавлении смачивающих агентов.

Согласно Томашевскому и соавт. [95] добавление небольших количеств одновалентных катионов, таких как Pb^+ , Cs^+ , Rb^+ и NH_4^+ или аминов, таких как ТЭПА (тетраэтиленпентамин), аланин и ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) способствует соосаждению частиц. Массовое содержание внедрённых частиц BaSO_4 в медном осадке увеличивалось с 0,5 до 4,5 с добавлением 25 г/л ЭДТА. Эффект увеличения количества соосажденных частиц также был подтверждён другими авторами [72, 80, 84].

Старение растворов для соосаждения, по всей видимости, имеет влияние только на определённые системы металл-частицы. Отмечалось снижение содержания Al_2O_3 в покрытии при старении раствора меднения, что может быть вызвано наличием примесей в растворе [96]. Нараян и Чаттопадхай [87] сообщали об отсутствии эффекта старения до 18 дней для системы $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$. Буеленс, Рутс и соавт. [97, 98] сообщают, что растворы для соосаждения частиц Al_2O_3 с Ni, Au и Cu не подвержены старению, в то время как этими же авторами отмечается выраженный эффект старения для раствора соосаждения Cu-SiC.

1.5.4.3 Температура, pH и плотность тока

Влияние температуры, вероятно, специфично для различных систем соосаждения. Для системы Ni- Al_2O_3 не было обнаружено никакого влияния температуры на количество внедрённых частиц [78, 90]. С другой стороны,

содержание графита для хромовой матрицы возрастает с повышением температуры до 50°C [86], в то время как для системы Cr-Al₂O₃ [87] наблюдается обратная ситуация, т.е. уменьшение содержания частиц в покрытии при понижении температуры менее 50°C. Для системы Ni-V₂O₅ максимальное содержание частиц наблюдалось при 50°C [60]. Линейное уменьшение массового содержания внедрённых частиц с увеличением температуры наблюдалось Томашевским и соавт. [95] для медных покрытий.

Исследования о влиянии рН дают стабильные результаты. Зауттер и соавт. [78] не обнаружили какого-либо влияния при рН выше 2 и резкое уменьшение количества включённых частиц ниже этого значения для системы Ni-Al₂O₃. Данный результат был подтверждён также и для других систем [57, 59, 84, 90, 93, 95]. Йех и Ван [81] обнаружили, что выход по току для реакции восстановления никеля заметно снижался при рН ниже 2 в присутствии частиц карбида кремния. Более того, это значение рН соответствует точке нулевого заряда частиц карбида кремния в растворе NaCl. На данный момент не известно, влияют ли эти эффекты на содержание частиц в покрытии при рН ниже 2, так как содержание карбида кремния в осадках не определялось.

Наряду с концентрацией частиц плотность тока, вероятно, является одним из наиболее изученных параметров. Можно выделить два типа зависимостей эффективности соосаждения от плотности тока. В первом случае некоторые авторы сообщают об отсутствии или малом влиянии плотности тока на количество включённых частиц [57, 86, 89]. Во втором - зависимость содержания частиц от плотности тока имеет один или несколько максимумов [55, 63, 65, 71, 73, 82, 84, 85, 87, 90, 94].

Для системы Ni-TiO₂ наблюдалось смещение максимума к более высоким плотностям тока при высокой скорости перемешивания. Аналогичным образом, для системы Cr-Al₂O₃ минимум содержания частиц в зависимости от плотности тока наблюдался при повышении содержания частиц в растворе [87].

Помимо факта, что плотность тока оказывает влияние на соосаждение, сама плотность тока зависит от наличия частиц. Некоторые авторы приводят катодные поляризационные кривые для растворов соосаждения при наличии и в отсутствие частиц. Большинство исследователей [61, 78, 84, 94, 99] обнаружили более высокую плотность тока при том же катодном потенциале в случае наличия частиц, что указывает на деполяризацию катода. Сузуки и соавт. [100] приводят широкое исследование о поведении катодных поляризационных кривых для системы $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$. При низком перенапряжении частицы в приэлектродной области подавляют восстановление ионов металла. Как известно, при высоком перенапряжении перенос ионов металла к катоду становится скоростью определяющим фактором для данной системы. При этом добавление инертных частиц ускоряет транспорт ионов [101, 102], что приводит к деполяризации катода.

Буеленс [94, 97] отмечает, что при плотности тока, соответствующей максимуму включения частиц, наблюдается перегиб поляризационной кривой для систем $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$. Недавно Уэбб и Робертсон [103] сообщили, что, помимо большей поляризации катода, максимум включений частиц сопровождается резким снижением выхода по току.

1.5.4.4 Перемешивание и ПАВ

Очевидно, что для соосаждения частицы должны быть перемещены из объёма раствора к поверхности катода [92]. Греко и Балдауф [53] определили, что перемешивание раствора усиливает перенос частиц и приводит к большему количеству включений. Однако, четырьмя годами ранее Уильямс и Мартин [63] сообщали, что слишком сильное перемешивание приводит к уменьшению содержания частиц, поскольку частицы уносятся с поверхности катода до того момента, когда они будут включены в осадок. Оба эти наблюдения были подтверждены Ли и Ваном [80], которые обнаружили, что кривая зависимости содержания частиц от скорости движения электролита имеет максимум.

Согласно результатам измерений влияния режима перемешивания на эффективность соосаждения с помощью ВДЭ можно выделить три различных режима движения электролита: ламинарный, переходный и турбулентный [94]. В ламинарном режиме влияние скорости вращения отсутствует. Для переходного режима наблюдается сначала некоторое уменьшение, а затем значительное увеличение содержания частиц, в то время как в турбулентном режиме происходит непрерывное уменьшение количества соосаждённой фазы. Кроме того, было определено, что содержание частиц уменьшается от центра к краям ВДЭ [66, 80]. Грейдон и Кирк [89] смогли связать различные зоны гидродинамического течения с различными зонами включения частиц на катоде для сегментированного электрода.

Помимо доставки частиц, перемешивание также служит для удерживания частиц в суспензии. Поэтому все исследователи использовали какой-либо способ перемешивания, а иногда [53, 78] даже проводили введение частиц в электролит непосредственно перед проведением экспериментов для получения стабильной суспензии. Оба фактора - перемешивание раствора и разрушение агломератов частиц необходимы для получения гомогенных осадков, содержащих тонкодисперсные частицы.

Воздействие некоторых из описанных ранее параметров на процесс соосаждения может быть связано с тем, как они влияют на стабильность суспензии [92]. Стабильность суспензии возрастает с уменьшением скорости оседания частиц ϑ , которая для сферической частицы дисперсной фазы описывается законом Стокса, а именно

$$\vartheta = \frac{2gr_c^2(\rho_c - \rho_s)}{9\eta}. \quad (1.32)$$

Стабильность суспензии непосредственно зависит от размера (r_c) и плотности частиц (ρ_c), т. е. природы дисперсной фазы. Кроме того, плотность, (ρ_s) и вязкость (η) электролита определяются как природой компонентов растворов,

так и их температурой. Важность влияния комплекса этих параметров на процесс соосаждения довольно сложно оценить.

Поскольку графитовые частицы агломерировали и седиментировали в исследуемых условиях, Финк и Принс [62] нуждались в другом способе поддержания частиц суспензии во взвешенном состоянии, помимо перемешивания раствора. Они добавляли частицы в раствор в состоянии суспензии, стабилизированной поверхностно-активными веществами (таннином и желатином). Поверхностно-активные вещества улучшали стабильность суспензии за счёт увеличения смачиваемости взвешенных частиц, адсорбируясь на их поверхности. Смачиваемость неорганических частиц не является исследуемым явлением при процессе соосаждения, однако, при использовании катионных поверхностно-активных веществ достигаются дополнительные преимущества [92]. Наличие катионных ПАВ обеспечивает положительный заряд частицам, что препятствует их агломерации и электростатически притягивает их к катоду.

Хелле [79, 104] обнаружил, что комбинация катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ даёт стабильную суспензию частиц ПТФЭ в растворе никелирования, что позволяет наносить композиты, содержащие до 70%_{масс.} ПТФЭ. В этой системе использование ПАВ было особенно успешным, поскольку по сравнению с неорганическими частицами, смачиваемость частиц ПТФЭ представляет большую проблему [92]. Кроме того, сродство фторуглеродного поверхностно-активного вещества к фторполимеру, подобному ПТФЭ, довольно велико. Однако Хелле также показал, что наличие фторуглеродных ПАВ приводит к резкому увеличению (до 50%) содержания частиц для неорганических материалов, таких как SiC и алмазы. Увеличение содержания частиц было также подтверждено Мегуно и соавт. [105], которые сообщили об увеличении до двух раз содержания частиц SiC, внедрённых в никелевую матрицу при использовании неионогенных поверхностно-активных веществ. Используя ПАВ Чанг и Ли [55] получили никелевые осадки, содержащие примерно в пять раз большее количество частиц Al_2O_3 в осадке при

использовании концентрации дисперсной фазы примерно в десять раз ниже, чем в экспериментах без поверхностно-активных веществ [78, 90, 106].

Недостатком использования поверхностно-активных веществ является то, что они включаются в осадки [104]. Поверхностно-активные молекулы, адсорбированные на частице, внедряются в осадок вместе с частицей. Из-за относительно небольшого количества адсорбированного поверхностно-активного вещества это практически не сказывается на качестве получаемого покрытия. Однако наличие свободного поверхностно-активного вещества, которое не было адсорбировано на частицах, приводит к образованию координационных соединений с ионами металлов, что приводит к образованию напряжённых и хрупких осадков.

Блескообразующие и смачивающие добавки также действуют как поверхностно-активные вещества, что объясняет их влияние на процесс соосаждения [59, 84, 93, 106]. Если они действуют как катионные поверхностно-активные вещества, то они способствуют соосаждению частиц. Соответственно, некоторые смачивающие агенты или блескообразующие добавки уменьшают количество соосаждаемых частиц, действуя в качестве анионных поверхностно-активных веществ, придавая отрицательный заряд частицам [105].

1.5.4.5 Заряд поверхности частиц

Многие параметры, рассмотренные выше, влияют на поверхностный заряд частиц. Финк и Принс в 1928 году [62] учитывали важность поверхностного заряда и установили, что положительный поверхностный заряд усиливает соосаждение, поскольку частицы электростатически могут притягиваться к катоду. Это было подтверждено Томашевским и соавт. [95], которые обнаружили, что отрицательно заряженные частицы кремния сложнее переносятся к катоду, чем положительно заряженные частицы Al_2O_3 . Кроме того, Нараяну и Чаттопадхаю [87] удалось решить задачу по соосаждению частиц Al_2O_3 с хромом [93] путём сухого размола их перед экспериментом, изменив при этом их поверхностные свойства и придав положительный заряд поверхности.

В 1963 г. Томашевский и соавт. [59] предположили, что частицы получают положительный заряд поверхности за счёт адсорбции ионов металлов и ионов H^+ . КариAPPER и Фостер [72] заметили, что количество ионов адсорбированного металла увеличивается с увеличением концентрации ионов металлов в растворе или при добавлении Tl^+ , ТЭПА или ЭДТА. Следовательно, они полагали, что стимулирующий эффект на соосаждение этих добавок обусловлен усилением адсорбции ионов металла. Целис и соавт. [84, 85] подтвердили эти результаты и обнаружили, что сами добавки не адсорбируются на поверхности частиц. Обратный эффект был описан Лакшминараян и соавт. [96], которые обнаружили, что наличие ионов Cl^- уменьшает соосаждение частиц Al_2O_3 с медью. Согласно их данным, образуется соединение $CuCl$, которое адсорбируется на частице, тем самым ингибируя адсорбцию Cu^{2+} .

Мегуно и соавт. [105] подтвердили предположения предыдущих исследователей, измеряя потенциал скольжения ζ , который является количественной мерой поверхностного заряда частиц [92]. При высоких значениях pH ζ α -SiC и γ -SiC отрицательно, но с понижением pH значение потенциала скольжения увеличивается и становится положительным при низких значениях pH.

Ли и Ван [80] исследовали ζ частиц Al_2O_3 в разбавленном сульфатном растворе меднения. Во-первых, было установлено, что ζ для α - Al_2O_3 увеличивается с увеличением концентрации сульфата меди и становится менее отрицательным, тогда как в тех же условиях потенциал скольжения для γ - Al_2O_3 становится более отрицательным. Это объясняет, почему α - Al_2O_3 может быть соосажден гораздо легче, чем γ - Al_2O_3 . Во-вторых, ускорители соосаждения, такие как Tl^+ и ТЭПА, вызывают значительное увеличение ζ до положительных значений, подтверждая предположение об усилении адсорбции ионов металлов, выдвинутое КариAPPERом и Фостером [72]. Аналогичным образом, добавление даже небольшого количества ионов Cl^- уменьшает значения ζ для α - Al_2O_3 до отрицательного значения, объясняя их ингибирующее действие.

Хаяши и соавт. [91] определяли значения ζ для частиц α -Al₂O₃ в более концентрированных растворах сульфата меди, аналогичных по концентрации со стандартными электролитами меднения. В отличие от всех предыдущих исследований, они обнаружили, что значение ζ отрицательно и становится более отрицательным при понижении pH. Было обнаружено, что количество SO₄²⁻, адсорбированного на частицах, примерно в семь раз превышает количество адсорбированного Cu²⁺. Таким образом, они пришли к выводу, что ионы Cu²⁺ и H⁺ адсорбируются на частицах α -Al₂O₃, но их положительный заряд компенсируется и перекрывается специфической адсорбцией ионов SO₄²⁻, что приводит к отрицательному значению ζ .

Частицы с поверхностным зарядом образуют более стабильные суспензии, поскольку из-за сил взаимного отталкивания они не агломерируют. При добавлении катионного поверхностно-активного вещества к первоначально отрицательно заряженным частицам Бартлетт [92] показал, что дисперсионная устойчивость достигает минимума, когда $\zeta=0$. Соответственно, Хелле [79] показал, что соосаждение мало, когда потенциал скольжения отрицателен, ингибируется, когда $\zeta = 0$, и ускоряется при положительных значениях.

1.6. Исследования особенностей осаждения КЭП из суспензий на основе электролита хромирования Cr (VI)

Первое упоминание о промышленном применении композиционных покрытий, полученных из электролитов хромирования, относятся к 1955 г., когда компания «Даймлер-Бенц» [105] использовала для создания прирабатываемого хромового покрытия введение в раствор перед окончанием электролиза сульфидов цинка или кадмия.

Б.Ф. Молчановым, М.К. Рыбаковым, Ф.А. Аюповым, В.А. Бандашевым, Б.М. Дзицюком и соавт. [106-111] произведён ряд исследований по получению композиционных покрытий на основе хрома. В указанных работах отмечалось значительное улучшение функциональных свойств получаемых покрытий, таких как микротвёрдость, износостойкость, усталостная прочность и внутренние

напряжения при введении в электролит частиц борида титана, оксида кремния и оксида алюминия, несмотря на низкое содержание соосажденных дисперсных фаз в покрытии. Однако недостатком получаемых покрытий является необходимость их последующей механической обработке.

Наибольшее внимание при рассмотрении процессов получения композиционных покрытий из электролитов хромирования на основе Cr (VI) в последнее время уделяется системам, содержащим в качестве дисперсной фазы ультрадисперсные алмазы. При этом данные, которые приводят различные исследователи, зачастую противоречат друг другу. Основными причинами, которые могли бы объяснить данные различия, являются сложность исследуемой электрохимической системы, а также различие в гидродинамическом, токовом и температурном режимах получения покрытий, которые, как известно, являются определяющими факторами качества хромовых осадков. Однако практически все авторы сходятся во мнении, что содержание соосажденных частиц в покрытии для электролитов хромирования на основе Cr(VI) невелико, и составляет по разным данным от 0,012 до 1,6 %_{масс.}

В относительно недавних работах [112, 113] изучались закономерности соосаждения покрытий из саморегулирующегося электролита хромирования в присутствии частиц Al₂O₃, SiC и УДА. Трудность включения диспергированных материалов в КЭП на основе хрома, по мнению авторов, обусловлена низким выходом хрома по току; выделением водорода, препятствующего включению частиц в покрытие; отсутствием выравнивающей способности электролита; наличием прикатодной плёнки; высоким поверхностным натяжением электролита и плохой смачивающей способностью хрома.

Микроскопические исследования процесса зарастивания (захвата) дисперсных материалов, проведённых автором, показали [112], что интенсивность выделения и особенно плотность образования пузырьков водорода с единицы поверхности катода в электролите хромирования в сотни раз выше, чем при меднении и никелировании. Вследствие этого дисперсные материалы при подходе

к катоду в процессе хромирования должны преодолеть не только турбулентный поток электролита, образуемый выделяемым газом, но и плотный слой пузырьков водорода на поверхности катода, что приводит к частичной потере им кинетической энергии, необходимой для плотного контакта с катодом в момент «захвата» металлом.

Также в работе [112] изучается влияние технологических параметров на осаждение покрытий хром-корунд из универсального электролита хромирования. Показано, что в электролите и в суспензии на его основе во всем диапазоне технологических параметров хром кристаллизуется в кубической модификации. Плотность и температурный режим электролиза одинаково влияют на величину микронапряжений осадков хрома, образующихся в чистом универсальном электролите и в электролите композиционного хромирования. С повышением температуры электролита от 40 до 50° наблюдалась тенденция к снижению микронапряжений в покрытиях. Увеличение плотности катодного тока, наоборот, приводит к повышению микронапряжений. Добавка в электролит мелкодисперсных частиц корунда при их ограниченном внедрении в хромовую матрицу (0,45-0,78%_{масс.}) практически не оказывает влияния на изменение величины микронапряжений (1000-1400), но несколько способствует измельчению блоков мозаики. Для чистых хромовых покрытий, в зависимости от режима электролиза, размеры блоков колеблются в пределах $(1,7-6,1) \times 10^{-6}$ см, для КЭП хром-корунд, полученных в аналогичных условиях $(1,4-3,1) \times 10^{-6}$ см. Измельчение блоков мозаики в присутствии частиц второй фазы приводит к улучшению структуры, а также физико-механических характеристик осадков хрома и, в первую очередь, повышает износостойкость хромовых композиций.

Делается вывод о том, что для получения композиционных хромовых покрытий повышенной износостойкости достаточно внедрить в хромовую матрицу до 1%_{масс.} твёрдых частиц корунда. Оптимальными условиями осаждения таких покрытий, позволяющими вести электролиз в универсальном электролите хромирования с достаточно высоким выходом по току (до 20%),

являются: плотность тока 50-60 А/дм², температура 50±2°С, концентрация корунда М7 в растворе 50 г/л.

В работе [113] сообщается, что при осаждении хромовых покрытий, содержащих до 1%_{масс.} внедрённых частиц корунда (Al₂O₃) не только улучшаются свойства осадков, но и увеличивается выход металла по току. Для выяснения причины повышения выхода по току хрома в присутствии корунда проведено исследование процессов, протекающих при электрокристаллизации КЭП хром-корунд из суспензии на основе универсального электролита.

Посредством снятия поляризационных кривых в потенциостатическом режиме авторы исследовали влияние частиц корунда и поверхностно-активной добавки хрома на восстановление хромовой кислоты на поверхности прямоугольного железного электрода площадью 1 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно стандартного хлорсеребряного электрода сравнения (E=0,202±0,03В). Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата П-5848 в универсальном электролите (250 г/л CrO₃ и 2,5 г/л H₂SO₄) и в электролите с добавками хрома (5,0 г/л), микропорошка электрокорунда белого с размером зерна до 7 мкм (50 г/л) или их смеси при комнатной температуре и перемешивании растворов магнитной мешалкой.

Как показали исследования авторов, суммарные поляризационные кривые, полученные в указанных электролитах, аналогично снятым в универсальном электролите на хромовом катоде имеют характерные участки подъёма и спада тока. При этом процессы электровосстановления хромовой кислоты в присутствии добавок протекают иначе, чем в чистом электролите. Так, если в универсальном электролите процесс идёт с низкой скоростью (Рисунок 1.11. а, кривая 1), то с введением хрома скорость его на I и III участках значительно возрастает, при этом начальный потенциал сдвигается на 0,1 В в область более положительных значений (Рисунок 1.11. а, кривая 2).

Добавка электронейтральных частиц корунда приводит к торможению процесса в области потенциалов от начального до -0,35В (здесь и далее

потенциалы приведены относительно С.В.Э.), затем ток возрастает и при E от $-0,4$ до $-0,6$ В, а также на участке III процесс протекает с большей скоростью, чем в чистом электролите (Рисунок 1.11. а, кривые 1, 3). В случае одновременного введения исследуемых добавок влияние хрома на скорость процесса на участке I несколько подавляется, однако на II и III участках в электролите-суспензии процесс протекает с наибольшей скоростью (Рисунок 1.11. а, кривая 4).

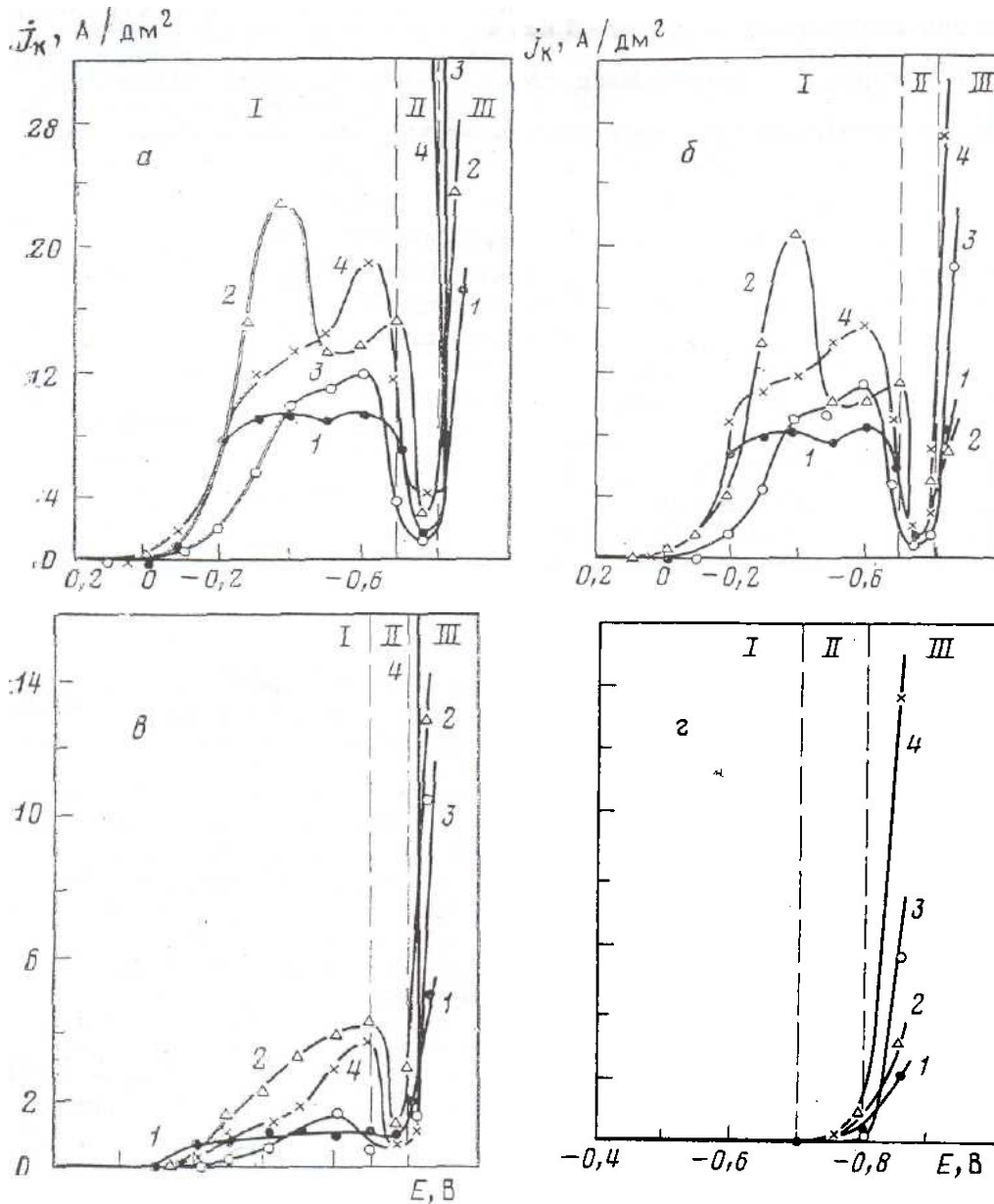


Рисунок 1.11. Суммарные кривые электровосстановления хромовой кислоты в универсальном электролите хромирования (а) и парциальные кривые неполного восстановления ионов хрома (б), выделения водорода (в) и

металлического хрома (г). Добавки (г/л): 1-нет, 2-хромин-5,0, 3-корунд М7-50, 4-хромин-5,0 и корунд М7-50).

Для определения влияния указанных добавок на суммарный процесс авторы изучали распределение тока по отдельным реакциям, снимая парциальные кривые.

Исследования авторов показали, что во всех указанных растворах на участке I поляризационных кривых преимущественно протекает реакция неполного восстановления хромат-ионов (Рисунок 1.11. б). На том же участке, начиная с $E = -0,1$ В выделяется водород (Рисунок 1.11. в). Скорости обеих реакций зависят от состава электролита и состояния катодной поверхности. В универсальном электролите обе реакции идут с низкими скоростями. Водород выделяется при большей поляризации электрода и в 8-9 раз медленнее, чем восстанавливаются ионы $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ (Рисунок 1.11. б, в, кривые 1,2). По мнению авторов электронейтральные частицы корунда, в отличие от хрома, тормозят обе реакции вплоть до потенциала $-0,4$ В, затем процессы ускоряются при E от $-0,6$ до $-0,7$ В (Рисунок 1.11. б, в, кривые 1,3). Некоторое торможение сопряжённых реакций в начальной области потенциалов наблюдается также в электролите-суспензии, содержащем добавки. При этом скорость неполного восстановления не достигает на участке I максимальных значений, полученных в электролите с хромом, в то время как скорость выделения водорода при $E = -0,7$ В приближается к максимуму (Рисунок 1.11. б, в, кривые 2,4).

Однако в электролите-суспензии в области потенциалов от начального до $-0,7$ В сопряжённые реакции протекают интенсивнее, чем в универсальном электролите (Рисунок 1.11. б, в, кривые 1, 4).

Как видно из представленных авторами результатов обе добавки, вводимые в электролит порознь и совместно, оказывают заметное влияние на процессы, протекающие в области потенциалов неполного восстановления хромат-ионов, однако их влияние не идентично. Возрастание скоростей реакций $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ в электролите со фторсодержащей поверхностно-активной добавкой,

по-видимому, обусловлено изменением состояния поверхности катода и созданием условий лучшего контакта разряжающихся ионов с электродом. Можно предположить, что в этом случае происходит взаимодействие между активной фторсодержащей группой хрома и отдельными компонентами пассивных плёнок, образующихся на железном катоде в растворе хромовой кислоты. В результате этого взаимодействия облегчается адсорбция хромат-ионов на катодной поверхности, снижается перенапряжение и возрастает скорость восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Выделение водорода в присутствии хрома, напротив, идёт с несколько большим перенапряжением из-за адсорбции добавки. Увеличение скорости восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} при введении частиц корунда также, вероятно, связано с изменением состояния катодной поверхности. Твёрдые электронейтральные частицы окиси алюминия во время электролиза постоянно соударяются с катодом, удаляют с его поверхности пассивирующие плёнки, активируют электрод и способствуют большему контакту хромат-ионов с катодом. Активирующее действие частиц корунда на катодную поверхность проявляется и в электролите-суспензии, содержащем обе добавки. Некоторое торможение сопряжённых реакций в присутствии электронейтральных частиц в области относительно небольшой поляризации, возможно, связано с частичным блокированием поверхности катода корундом, которое приводит к уменьшению истинной активной площади катода при заданных потенциалах. Аналогичное явление наблюдали при осаждении покрытий Ni—TiO_2 из сульфатного электролита никелирования в области потенциалов более положительных, чем потенциал разряда никеля.

Накопление у поверхности электрода продуктов реакций приводит, как известно, к образованию так называемых прикатодных фазовых (вторичных) плёнок. Этот процесс, как показали исследования, происходит в области от $-0,6$ до $-0,7$ В и завершается во всех электролитах при $-0,75$ В, сопровождаясь торможением сопряжённых реакций. Образовавшаяся вторичная плёнка вызывает повышение катодного потенциала до значений, соответствующих восстановлению ионов хрома до металла.

Проведённые авторами исследования показали (Рисунок 1.11. г), что во всех указанных выше растворах металлический хром выделяется при потенциалах $-0,80 \pm 0,05$ В (III участок поляризационных кривых). Вместе с тем, в этой области продолжаются реакции неполного восстановления хромат-ионов и выделения водорода. Скорости всех сопряжённых реакций зависят от состава электролита. Наиболее низкие скорости при $E = -0,85$ В, как и на предыдущих стадиях, наблюдаются в универсальном электролите (Рисунок 1.11. б, г, кривые 1), при этом металлический хром выделяется в несколько раз медленнее, чем восстанавливаются ионы хрома до трёхвалентного состояния и выделяется водород. Хромин неодинаково влияет на сопряжённые реакции. Если неполное восстановление хромат-ионов в присутствии хромин протекает с той же скоростью, что и в универсальном электролите, то два других процесса ускоряются почти в 2 раза (Рисунок 1.11. б-г, кривые 2). Электронейтральные частицы корунда способствуют возрастанию скоростей всех трёх реакций как в электролите без хромин, так и в электролите-суспензии (Рисунок 1.11. б-г, кривые 3, 4).

Известно, что на выделение металлического хрома существенное влияние оказывает состояние фазовой плёнки. Авторы предполагают, что наблюдаемая разница в скоростях сопряжённых реакций связана с изменением её состояния под воздействием добавок. Низкие скорости всех сопряжённых реакций в универсальном электролите связаны с формированием сплошной плотной плёнки. С введением хромин, благодаря ускорению накопления ионов Cr^{3+} у катодной поверхности и защелачиванию прикатодного слоя, облегчается образование и насыщение разряжающимися ионами фазовой плёнки, а интенсивно выделяющийся водород разрыхляет её. Возможно также, что в присутствии хромин образуется более тонкая планка из-за снижения поверхностного натяжения электролита. Частицы корунда, подобно хромину, ускоряют образование плёнки, насыщают её разряжающимися ионами и, вероятно, упорядочивают её структуру. Это в свою очередь приводит к повышению скоростей катодных реакций. При совместном введении в электролит хромин и

корунда действие добавок суммируется, что положительным образом отражается на изменении скоростей сопряжённых реакций. С изменением состояния фазовой плёнки под воздействием хрома и корунда не только возрастают абсолютные значения скоростей сопряжённых реакций, но происходит также перераспределение тока между ними в пользу реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$. В результате этого в электролите-суспензии увеличивается выход хрома по току.

Таким образом, проведённые исследования, по мнению авторов, показали, что добавка в универсальный электролит твёрдых электронейтральных частиц корунда в сочетании с хромом приводит к изменению хода и скоростей сопряжённых реакций как на стадиях, предшествующих выделению металлического хрома, так и в области перехода $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$, а при потенциалах неполного восстановления хромовой кислоты частицы корунда активируют катодную поверхность за счёт удаления пассивирующих плёнок. Высказано предположение, что вводимые в электролит частицы Al_2O_3 способствуют изменению состояния прикатодной фазовой плёнки, в результате чего создаются более благоприятные условия для выделения металлического хрома и наблюдается увеличение выхода металла по току.

К сожалению, в указанных работах [112, 113] авторами не учитывается методическая ошибка, связанная с невозможностью применения макрокатода площадью 1 см^2 для проведения поляризационных измерений в универсальном электролите хромирования, связанная с крайне неравномерным распределением потенциала по поверхности такого электрода.

Ващенко, Соловьева [114] исследовали электроосаждение износостойких покрытий из различных электролитов хромирования (температура 55°C , 60 А/дм^2 , содержащих ультрадисперсные частицы алмаза (УДА), со средним размером 50 \AA). Было обнаружено, что добавление УДА в высокоскоростной саморегулирующийся электролит хромирования слегка уменьшает выход по току, тогда как блеск покрытия, микротрещиноватость и микротвёрдость остаются неизменными. С другой стороны, в стандартном электролите хромирования ВТ не зависит от введения УДА, в то время как блеск и твёрдость уменьшаются, а

микротрещиноватость увеличивается. Количество включающихся частиц алмаза в хромовый осадок очень незначительное (примерно 0,01-0,03%) и не зависит от природы ионов катализаторов и перемешивания электролита. Включение частиц УДА в хромовые осадки увеличивалось с уменьшением концентрации CrO_3 (с 250 до 150 г/л). При температуре 70°C содержание частиц УДА в покрытии составляет около 50% от количества УДА, включившегося в покрытия при температуре 55°C . Износостойкость покрытий, полученных из разных электролитов, разная, но после добавления частиц УДА износостойкость увеличивается и становится одинаковой для всех покрытий, полученных из всех типов электролитов. Уменьшение износа покрытий, полученных из сульфатного высокоскоростного, саморегулирующегося и разбавленного (150 г/л) электролитов хромирования, содержащих УДА, составляет соответственно 40%, 30% и 10%, что не зависит от содержания УДА в покрытии. Уменьшение износа покрытия вероятно связано с изменением структуры хромовых осадков.

2. МЕТОДИКИ ЭСКПЕРИМЕНТОВ

2.1. Приготовление электролита и его состав

Электролит готовился на дистиллированной воде с применением стандарт-титра по H_2SO_4 путём растворения навески CrO_3 в растворе с точной концентрацией серной кислоты. Получение необходимого количества Cr^{3+} достигалось проработкой электролита. Контроль концентрации Cr^{3+} осуществлялся фотометрически. После введения частиц электролит дополнительно обрабатывался ультразвуком мощностью 330 Вт/л с частотой 35 кГц. Осаждение проводилось при перемешивании магнитной мешалкой для поддержания частиц во взвешенном состоянии.

2.2. Анализ электролитов хромирования по содержанию основных компонентов

2.2.1 Определение концентрации хромового ангидрида

Определение ионов Cr^{+6} велось при длине волны 440 нм. На точность измерений не влияет содержание в растворе трёхвалентного хрома и серной кислоты. Суммарная концентрация ионов железа и меди в электролите хромирования при определении Cr^{+6} не должна превышать 15 г/л. Проведение анализа на шестивалентные ионы хрома в электролите фотоколориметрическим методом отличается быстротой (по сравнению с другими методами) и достаточной точностью (ошибка определения не превышает 5%) [125].

Необходимое оборудование и реактивы:

1. Фотоколориметр, ФЭК-56М.
2. Ангидрид хромовый (CrO_3) марки ч.д.а. и приготовленные из него эталонные растворы с известной концентрацией CrO_3 .

Построение калибровочной кривой для определения концентрации ионов шестивалентного хрома фотоколориметрическим методом.

Для определения концентрации ионов шестивалентного хрома в хромовокислых электролитах хромирования необходимо иметь калибровочную кривую, характеризующую изменение оптической плотности хромовокислых растворов от концентрации CrO_3 . Для построения такой кривой используется ряд эталонных растворов с известными концентрациями CrO_3 в том интервале, в котором может меняться содержание CrO_3 .

Для построения калибровочной кривой необходимо провести последовательно следующие действия:

- из каждого эталонного раствора с известной концентрацией CrO_3 отобрать пипеткой 5 мл раствора;
- разбавить до метки дистиллированной водой в мерной колбе на 50 мл;
- затем из этой разбавленной в 10 раз пробы взять для определения 2 мл и разбавить в мерной колбе на 200 мл. Таким образом получится разбавленный в 1000 раз эталонный раствор;
- поместить в одну кювету разбавленный в 1000 раз эталонный раствор, в другую - раствор сравнения (дистиллированную воду);
- построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации CrO_3 .

Определение концентрации CrO_3 в исследуемом электролите.

Перед анализом электролита проводилась проверка положения калибровочной кривой для определения концентрации CrO_3 путём контрольных измерений оптической плотности хотя бы двух эталонных растворов, содержащих, например, 150 и 250 г/л CrO_3 . Затем измерялась оптическая плотность анализируемого раствора, соблюдая следующий порядок работы:

- из каждого анализируемого раствора отбирают пипеткой 5 мл пробы;
- переносят пробу в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой, разбавив таким образом пробу в 10 раз;

- затем из каждой разбавленной пробы для определения берут 2 мл и разбавляют в мерной колбе на 200 мл;
- помещают в одну кювету разбавленный в 1000 раз анализируемый раствор, в другую - раствор сравнения (дистиллированную воду);
- производят измерение оптической плотности анализируемого раствора.

Концентрацию CrO_3 в анализируемом растворе определяют по калибровочной кривой для CrO_3 в соответствии с измеренным значением оптической плотности.

2.2.2 Определение концентрации ионов Cr^{+3}

Определение концентрации ионов Cr^{+3} велось на фотоколориметре при длине волны 590 нм в кювете длиной 20 мм. В качестве раствора сравнения служил эталонный раствор, не содержащий трёхвалентного хрома и имеющий концентрацию хромовой кислоты 250 г/л.

Различие в максимумах поглощения ионов Cr^{+3} и Cr^{+6} достаточно велико (590 и 440 нм соответственно), поэтому ионы Cr^{+6} не мешают определению ионов трёхвалентного хрома. На точность измерений не влияет содержание в растворе серной кислоты. Суммарная концентрация ионов железа и меди в электролите хромирования при определении Cr^{+3} не должна превышать 2 г/л.

Построение калибровочной кривой для определения трёхвалентного хрома.

При построении калибровочной кривой для определения концентрации ионов трёхвалентного хрома готовят эталонные растворы хромовой кислоты определённой концентрации, например, 250 г/л, с известными концентрациями трёхвалентного хрома в том интервале, в котором может меняться содержание трёхвалентного хрома в исследуемом электролите хромирования, например, от 1 до 10 г/л в пересчёте на Cr_2O_3 . Эталонные растворы с различным содержанием Cr^{+3} готовятся электрохимическим способом. Этот способ основан на

электрохимическом восстановлении Cr^{+6} до Cr^{+3} на хромовом катоде с использованием платинового анода, предотвращающего протекание обратной реакции.

Приготовление эталонных растворов с различным содержанием Cr^{+3} путём химического восстановления Cr^{+6} до Cr^{+3} перекисью водорода, сахарозой, либо введением в хромовокислый раствор соли трёхвалентного хрома, например, сульфата или хлорида хрома, не рекомендуется из-за плохой корреляции результатов расчёта с контрольным анализом (перманганатометрией или фотометрией).

Для построения калибровочной кривой проводятся последовательно следующие действия:

- из каждого эталонного раствора с известной концентрацией ионов Cr^{+3} отбирают пипеткой 5 мл раствора;
- помещают в мерную колбу на 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой;
- из раствора сравнения (250 г/л CrO_3), не содержащего трёхвалентного хрома, отбирают пипеткой 5 мл;
- помещают в мерную колбу на 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой;
- помещают в одну из кювет разбавленный в 10 раз эталонный раствор трёхвалентного хрома, а в другую - разбавленный в 10 раз раствор сравнения;
- измеряют оптическую плотность разбавленных эталонных растворов с различным содержанием трёхвалентного хрома;
- строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности хромовокислых растворов от концентрации трёхвалентного хрома в пересчёте на Cr_2O_3 .

Определение концентрации ионов Cr^{+3} в исследуемом электролите.

Готовили небольшую порцию свежего раствора сравнения с концентрацией CrO_3 , равной концентрации исследуемого электролита и не содержащей трёхвалентного хрома. Брали 5 мл этого раствора, помещали в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой, разбавив таким образом в 10 раз.

Для определения концентрации Cr^{+3} в исследуемом электролите проводятся последовательно следующие действия:

- используют раствор из мерной колбы на 50 мл, где анализируемая проба электролита для определения хромового ангидрида разбавляется в 10 раз;
- помещают этот раствор в кювету;
- в другую кювету такой же длины помещают разбавленный в 10 раз раствор сравнения;
- измеряют оптическую плотность анализируемого раствора.

Концентрация Cr^{+3} в анализируемой пробе определяется по калибровочной кривой.

2.2.3 Определение концентрации ионов SO_4^{2-}

Концентрация сульфат-ионов в хромовокислых электролитах определяется весовым методом.

При определении сульфат-ионов весовым методом сульфаты осаждают хлоридом бария, прокаливают и взвешивают. Предварительно шестивалентный хром восстанавливают в солянокислой среде до трёхвалентного кипячением пробы электролита в присутствии этилового спирта, металлического цинка, алюминия или перекиси водорода.

Необходимые реактивы:

1. Соляная кислота (пл. 1,19 г/см³);
2. Этиловый спирт;

3. Бензидин. Растворяют 0,1 г бензидина в 200мл уксусной кислоты и разбавляют водой до объёма 500мл;
4. Хлорид бария, 10%-ный раствор.

Для определения концентрации сульфат-ионов в исследуемом электролите проводятся последовательно следующие действия:

- В стакан ёмкостью 400 мл помещают 10мл раствора электролита, разбавляют водой до 200 мл;
- Приливают 10 мл соляной кислоты пл. 1,19 г/см³ и 30 мл этилового спирта;
- Раствор кипятят до полного восстановления хрома. Полноту перехода в трёхвалентное состояние проверяют капельной реакцией на хром с бензидином (каплю исследуемого раствора наносят на фильтр, а затем по краям помещают несколько капель ацетатного раствора бензидина, при наличии шестивалентного хрома пятно окрашивается в синий цвет). Если обнаруживается шестивалентный хром, то раствор продолжают кипятить;
- Осаждают SO₄²⁻ 20-30 мл 10%-ного раствора хлорида бария, вводя его малыми порциями при перемешивании стеклянной палочкой. Раствор оставляют на тёплой плите на 2 часа;
- Раствор фильтруют через 2 фильтра «синяя лента». Осадок промывают сначала 1%-ным раствором соляной кислоты, а затем тёплой водой;
- Осадок высушивают и прокаливают при 750⁰С в фарфоровом тигле до постоянного веса.

Концентрацию SO₄²⁻ (X) в г/л определяют по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 0,4113 \cdot 1000}{m}, \quad (2.1)$$

где, a – масса осадка сульфата бария, г,

0,4113 – коэффициент пересчёта с сульфата бария на SO₄²⁻,

m – количество электролита в растворе, взятого для определения, мл.

2.3. Подготовка катодов перед электроосаждением хромового покрытия

В качестве катодов для электроосаждения хрома применялись медные (М0, 10×70×2 мм) и стальные образцы (Ст3, 10×70×2 мм, Ra=0,1-0,15 мкм).

Перед нанесением хромовых покрытий поверхность образцов должна быть тщательно очищена от механических загрязнений, жировых и оксидных плёнок. Медные образцы подвергались механической шлифовке последовательно наждачной бумагой зернистостью P60, P80, P120, P280, P400, P800, P1200 и, при необходимости, P2500. После окончательной шлифовки образцы полировались войлочным кругом с применением пасты Гои. Далее они обезжиривались моющим средством, промывались водой, промывались ацетоном марки х.ч., высушивались в течение 10 минут, после чего на них наносилась самоклеящаяся полипропиленовая изоляция. Затем образцы обезжиривались моющим средством, тщательно промывались водой ($t=18-25^{\circ}\text{C}$, $\tau=1-2$ мин), травились в концентрированной азотной кислоте, ($t=18-25^{\circ}\text{C}$, $\tau=7-9$ с) или растворе глянцевого травления (кислота азотная (пл. 1,4 г/см³) 50 мл, кислота серная (пл. 1,81 г/см³) 50 мл, натрий хлористый 1 г/л; $t=18-25^{\circ}\text{C}$, $\tau=1-3$ с) с последующей промывкой в дистиллированной воде. Далее образцы устанавливались во фторопластовую крышку ячейки и подвергались хромированию. Для активации поверхности перед хромированием образцы выдерживались без тока в рабочем электролите в течение 15 секунд. После нанесения покрытия образцы промывались, с них удалялась изоляция путём обработки в ацетоне в ультразвуковой ванне при частоте 50 Гц в течение 5 мин, после которой проводилась сушка на воздухе в течении 15 мин. По окончании сушки образцы взвешивались на аналитических весах марки Vibra HT 80 SE специального класса точности.

Стальные образцы подвергались механической шлифовке последовательно наждачной бумагой зернистостью P60, P80, P120, P280, P400, P800, P1200 и, при необходимости, P2500. После окончательной шлифовки образцы полировались войлочным кругом с применением пасты Гои. Далее они обезжиривались моющим средством, промывались водой, промывались ацетоном марки х.ч.,

высушивались в течение 10 минут, после чего на них наносилась самоклеящаяся полипропиленовая изоляция. Затем образцы обезжиривались моющим средством, промывались дистиллированной водой ($t=18-20^{\circ}\text{C}$ $\tau=1-2$ мин), обезжиривались электрохимически ($t=60-80^{\circ}\text{C}$, $\tau=2-3$ мин, $\text{NaOH}-10$ г/л, $\text{Na}_2\text{CO}_3-30$ г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-30$ г/л) и травились в соляной кислоте ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$; $t=18-20^{\circ}\text{C}$ $\tau=15-30$ сек).

Для хромирования образцы устанавливались во фторопластовую крышку ячейки. Перед электроосаждением хрома стальной образец активировали в хромовокислом электролите, предварительно прогрев до температуры раствора. Режим активации: $60\text{A}/\text{дм}^2$ и $50-55^{\circ}\text{C}$. Продолжительность анодной активации составляет от 30 с до 1 мин. После анодной активации стальных деталей и изменения полярности процесс электроосаждения хрома начинался с плотности тока, превышающей рабочую в 2-3 раза («толчок тока»). Продолжительность толчка тока составляет 10 сек. Затем плотность тока снижалась до требуемой величины. Кратковременное повышение плотности тока необходимо как для улучшения сцепления, так и для того, чтобы прокрыть те участки образца, где из-за плохой рассеивающей и кроющей способности электролита реализуются низкие плотности тока. Тем самым предотвращали подтравливание стали на этих участках, которое возможно при низких плотностях тока.

После нанесения покрытия образцы промывались, с них удалялась изоляция путём обработки в ацетоне в ультразвуковой ванне при частоте 50 Гц в течение 5 мин, после которой проводилась сушка на воздухе.

2.4. Подготовка анодов

При хромировании использовались нерастворимые аноды из свинца.

В качестве анодов применялись свинцовые пластины, встроенные во фторопластовую крышку ячейки. Расположение анодов предусматривалось таким образом, чтобы наибольшая их поверхность была направлена в сторону покрываемого участка катода.

В процессе электролиза поверхность свинца окисляется с образованием темно-коричневой плёнки диоксида свинца (PbO_2), хорошо проводящей электрический ток. Под действием кислорода или при выключении тока оксидная плёнка может опадать с поверхности анода, образуя шлам на дне электролизёра. При нарушении условий эксплуатации (качественный контакт анодов с токоподводами, некорректное соотношение катодной и анодной плотностей тока 2:1-1,2) аноды могут терять свою активность, пассивироваться, что проявляется в образовании на их поверхности хромата свинца (PbCrO_4) желтого цвета.

Контроль за состоянием активности анодов осуществлялся визуально наблюдением за наличием изменения цвета их поверхности. Темно-коричневый цвет говорит о том, что на поверхности свинца образовался необходимый слой окиси свинца и режим работы анода нормальный. При наличии жёлтой хроматной плёнки или после проведения серии опытов проводилась химическая очистка анодов в растворе, содержащем 100 г/л едкого натра (NaOH) и 150 г/л сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). В этот раствор аноды помещали на ночь. После щелочной или кислотной обработки аноды тщательно промывали водой. Для того, чтобы предотвратить (или максимально уменьшить) образование хроматной плёнки, аноды всегда удаляли из раствора в периоды, когда хромирование не проводилось.

2.5. Определение выхода по току хрома

Выход по току хрома определялся гравиметрическим методом. Электролиз проводился в стеклянной термостатируемой ячейке, объёмом 0,15 л при постоянной температуре $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Электроды были встроены во фторопластовую крышку ячейки. При изучении ВТ в электролите хромирования использовался специальный цилиндрический наборный электрод для исключения краевых эффектов. Он состоял из набора медных шайб, резьбового стержня и фторопластовых изоляторов. Наборный катод закреплялся в центре крышки, а 3 свинцовых анода устанавливались концентрически на расстоянии 10-15 мм от катода. Токоподвод осуществлялся над крышкой ячейки. При проведении

электролиза использовался источник постоянного тока Mastech NY1803D 18V 3A со встроенными цифровыми вольтметром и амперметром. Время опыта регистрировалось с помощью цифрового секундомера.

Шайбы устанавливались на токоподвод электрода и зажимались фторопластовой гайкой. Затем электрод обезжиривался моющим средством, тщательно промывался водой ($t=18-25^{\circ}\text{C}$ $\tau=1-2$ мин), травился в концентрированной азотной кислоте ($t=18-25^{\circ}\text{C}$ $\tau=7-9$ с) с последующей промывкой в дистиллированной воде. Далее электрод устанавливался в ячейку и подвергался хромированию. Для активации поверхности перед хромированием электрод выдерживался без тока в рабочем электролите в течение 15 секунд.

После хромирования электрод промывался, разбирался, образцы промывали в дистиллированной воде, высушивали и взвешивали на аналитических весах марки Vibra НТ 80 СЕ специального класса точности. После взвешивания шайбы электрода завешивались на медную проволоку и погружались в соляную кислоту (пл. $1,19 \text{ г/см}^3$, ч.д.а.) до полного удаления покрытия с подложки. После растворения покрытия образцы промывали в дистиллированной воде, высушивали и взвешивали на аналитических весах марки Vibra НТ 80 СЕ специального класса точности.

Время электролиза (в секундах) рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{3600\delta \cdot \rho}{q \cdot i_k}, \quad (2.2)$$

где δ – теоретическая толщина осаждаемого покрытия, принятая за 100 мкм;

ρ – плотность хрома, г/см^3 ;

q – электрохимический эквивалент хрома, $\text{г/А} \cdot \text{ч}$,

i_k – катодная плотность тока, А/дм^2 ;

3600 – коэффициент приведения размерностей.

Выход по току (BT) хрома определяли, сравнивая потерю массы образца, измеренную после растворения покрытия (m_{np}), с массой хромового покрытия, рассчитанной теоретически ($m_{теор}$)

$$BT_{Cr} = \frac{m_{np}}{m_{теор}} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Расхождение результатов не превышало 5%.

2.6. Получение суммарных катодных поляризационных кривых

Суммарные поляризационные кривые выделения хрома и водорода снимали в потенциодинамическом режиме с различной скоростью развёртки потенциала при помощи потенциостата Elins P-30s. Катод представлял собой точечный платиновый электрод. Рабочая поверхность 0,285 мм². В стеклянный капилляр Луггина, подведённый к рабочему электроду на расстояние диаметра конца капилляра и соединённый через двойной шлиф жидкостным контактом, помещали хлоридсеребряный электрод сравнения в насыщенный раствор KCl. Анодом служила свинцовая пластина.

Электролиз проводили в стеклянной термостатируемой ячейке с водяной рубашкой ёмкостью 0,15 л, помещённой на магнитной мешалке с постоянной скоростью вращения 1600±50 об/мин. Термостатом обеспечивалась рабочая температура в ёмкости (55±1°C). Перед снятием поляризационных кривых, платиновый катод потенциостатировался при E=1500мВ в течении 15 с, затем при E=-1200 мВ в течение 3 мин. После проведения каждого опыта покрытие удаляли с катода электрохимически в рабочем электролите при потенциале 1500 мВ. В каждом из электролитов проводили 2-3 параллельных опыта.

2.7. Измерение микротвёрдости осадков хрома

Покрытие ($\delta_{Cr}=50-140$ мкм) осаждали на образец из материала Ст3 (10×70×2 мм, $R_a=0,1-0,15$ мкм). Время электролиза (в секундах) рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{3600\delta \cdot \rho}{q \cdot i_k \cdot BT}, \quad (2.4)$$

где δ – толщина осаждаемого покрытия, мкм,

ρ – плотность хрома, г/см³,

q – электрохимический эквивалент хрома, г/А·ч,

i_k – катодная плотность тока, А/дм²,

BT – выход по току,

3600 – коэффициент приведения размерностей.

Микротвёрдость определяли с помощью прибора HVS-1000 при нагрузке 100 г (0,98 Н). На образце делали по 13 замеров диагонали ромба, являющегося отпечатком алмазной пирамидки, при её действии на поверхность образца в течение 10 с. Уколы проводили на однородном участке покрытия, без трещин и видимого отслаивания осадка. Максимальные и минимальные значения длины диагонали ромба в делениях шкалы микрометрического винта отбрасывали, а среднее значение из оставшихся замеров использовали для расчёта микротвёрдости:

$$HV_{Cr} = \frac{1854P}{0,09d^2}, \quad (2.5)$$

где HV_{Cr} — микротвёрдость, ГПа,

P — нагрузка, Н,

d — длина диагонали в делениях шкалы микрометрического винта,

1854 и 0,09 – коэффициент приведения размерностей.

2.8. Микрофотографирование

Микросъёмку осуществляли при помощи микроскопа микротвердомера HVS-1000 и специальной насадки для микрофотосъёмки производства компании Epsom. Процесс фотографирования осуществлялся при помощи программного обеспечения ScopePhoto.

2.9. Подготовка поперечных шлифов

Для подготовки поперечных шлифов покрытия использовались образцы из материала Ст3 (10×70×2 мм, Ra=0,1-0,15 мкм). После нанесения хромового покрытия образцы промывались, с них удалялась изоляция путём обработки в ацетоне в ультразвуковой ванне при частоте 50 Гц в течение 5 мин, после которой проводилась сушка на воздухе в течении 10 мин.

По окончании сушки на образцы наносился двухкомпонентный эпоксидный клей Roxipol с металлическим наполнителем, после чего образцы завешивались в держатель (для полимеризации клея). Полимеризация происходила в течении 24 часов. После её окончания образцы зажимались в тиски, и проводился медленный распил участка образца с покрытием по центру вдоль длинной оси.

Затем образцы устанавливались заподлицо в держатель с плоскими направляющими, и проводилась последовательная ручная шлифовка плоской оправкой с наждачной бумагой зернистостью P60, P80, P120, P280, P400, P800, P1200 и M2500. После шлифовки образцы промывались последовательно в воде и ацетоне марки х.ч. и сушились на воздухе в течение 15 минут.

После сушки проводилась микросъёмка поперечного шлифа покрытия при помощи микроскопа микротвердомера HVS-1000 и специальной насадки для микрофотосъёмки производства компании Epson. Процесс фотографирования осуществлялся при помощи программного обеспечения ScopePhoto.

2.10. Испытания покрытий на износостойкость

Испытания покрытий на износостойкость проводились на установке возвратно-поступательного линейного торцевого трения скольжения по методу, аналогичному методу Табера, представленному в работах Виноградова С.Н. и соавт. [126,127], модифицированному по механической жёсткости элементов и дополненному системой подачи смазки. Испытания проводились в условиях сухого трения при нагрузке 0,45 Н/мм² (количество циклов истирания не менее 120000, 1440 м), в условиях сухого трения при нагрузке 1,53 Н/мм² (количество

циклов истирания не менее 15000, 180 м) и в условиях трения при принудительной подаче смазки (моторное масло SAE 10W-40) при нагрузке $1,53 \text{ Н/мм}^2$ (количество циклов истирания не менее 15000, 180 м). В качестве контртел использовались корундовые инденторы Dremel 953 (в условиях сухого трения) и цилиндрические инденторы из материала БрКМц3-1 (в условиях трения при принудительной подаче смазки).

Для испытаний на износостойкость использовались образцы из материала Ст3 ($10 \times 70 \times 2$ мм, $Ra=0,1-0,15$ мкм). После нанесения хромового покрытия образцы промывались, с них удалялась изоляция путём обработки в ацетоне (х.ч.) в ультразвуковой ванне при частоте 50 Гц в течение 5 мин, после которой проводилась сушка на воздухе в течении 15 мин. По окончании сушки образцы взвешивались на аналитических весах марки Vibra HT 80 CE специального класса точности. После взвешивания образцы закреплялись в крепления установки, индентор устанавливался на образец, направляющая с наборным грузом закреплялась и проводился притирочный цикл (1000 проходов).

Отсчёт количества циклов производился автоматически по показаниям датчика положения подвижного стола. Подача масла при испытаниях, в условиях трения, при принудительной подаче масла осуществлялась автоматически в импульсном режиме по показаниям датчика положения подвижного стола и осуществлялась в момент начала движения стола по направлению к электроприводу. Расход насоса подачи масла составлял 110 л/мин. Для первичной подачи масла к образцу проводилось включение насоса масла в ручном режиме до заполнения поверхности образца маслом.

После притирочного цикла образцы обрабатывались моющим раствором в ультразвуковой ванне, промывались в проточной воде, обрабатывались в ацетоне в ультразвуковой ванне, сушились и взвешивались. Загрузка установки проводилась аналогично притирочному циклу. Отмывка, сушка и взвешивание образцов проводились для нагрузки $0,45 \text{ Н/мм}^2$ через каждые 40000 циклов истирания, для нагрузки $1,53 \text{ Н/мм}^2$ через каждые 1000 циклов истирания.

Инденторы из материала БрКМц3-1 обрабатывались аналогично образцам с покрытием. По результатам взвешиваний проводилась статистическая обработка данных с вычислением среднего значения удельной потери массы. Результаты по потере массы при приработочном цикле при расчёте среднего значения не учитывались.

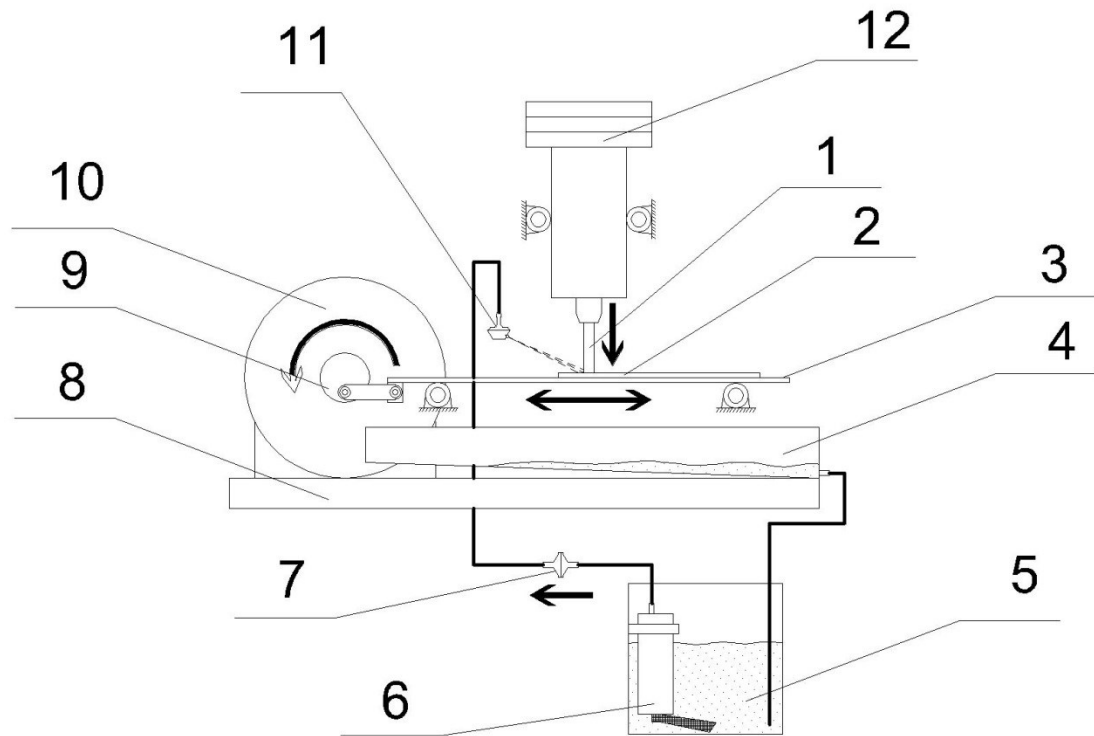


Рисунок 2.1. Схематическое изображение установки (показано без опорных элементов стола, образца и направляющей индентора; без датчиков положения стола) для испытания покрытий на износостойкость: 1 – индентор; 2 – испытуемый образец; 3 – подвижный стол с креплениями для образца; 4 – ёмкость для приёма масла; 5 - сборный бак масла; 6 – электрический насос подачи масла; 7 – обратный клапан; 8 – станина; 9 – кривошипная передача; 10 – электропривод движения стола; 11 – форсунка распыления масла; 12 - направляющая с цанговым зажимом для индентора и радиальным шарнирным упором.

2.11. Определение РФЭ спектров частиц дисперсной фазы

РФЭ-спектры поверхностных слоёв регистрировались в специальной камере CLAM-100, установленной на Оже-микроскопе HB-100 (Vacuum Generators, Великобритания). Давление в аналитической камере было не выше 10^{-8} Торр. В качестве источника рентгеновского излучения использовался Al-анод (энергия излучения 1486.6 эВ, и мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ. Для учёта зарядки образцов положение РФ-пиков стандартизировали по пику C1s углеводородных загрязнений (пары вакуумного масла и примеси из атмосферы), энергия связи $E_{св}$ которого была принята равной 285.0 эВ. Разложение спектров на составляющие проводили после вычитания фона, определённого по методу Ширли [128]. Положение пика определяли с точностью $\pm 0,1$ эВ. Соотношения элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности под пиками с учётом коэффициентов чувствительности [129].

Для исследования количественного и качественного состава поверхности дисперсных фаз, извлечённых из электролита, были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, B1s, Ti2p, Cr2p, W4f электронов. Для разложения спектров на компоненты использовали программу UNIFIT9.

2.12. Определение ИК спектров частиц дисперсной фазы

Для определения ИК спектров порошков дисперсных фаз, извлечённых из электролита, и порошков исходных дисперсных фаз использовался ИК-Фурье спектрометр с приставкой НПВО и дополнительным оборудованием Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США), спектральным диапазоном: $7800 - 350 \text{ см}^{-1}$, разрешением выше $0,9 \text{ см}^{-1}$; соотношением сигнал/шум выше 30000/1, точностью по волновому числу $0,01 \text{ см}^{-1}$, линейностью координаты: лучше 0,1 % [130]. Обработка результатов измерения осуществлялась при помощи программного обеспечения OMNIC.

Для исследования образец изучаемой дисперсной фазы перетирался в агатовой ступке. После перемола проводился отбор навески (0,5-1,5 мг) исследуемого образца, которую после тщательного перемешивания с

порошкообразным KBr (ч.д.а.) помещали в предварительно протёртую этиловым спиртом (70%, х.ч.) и высушенную пресс-форму. Пресс-форму с порошком и вставленным пуансоном помещали в пресс, где под давлением 156 кг/мм² производилось формирование таблетки в течение 2 минут. После окончания прессования таблетка извлекалась из пресс-формы и помещалась в измерительное отделение ИК-Фурье спектрометра. Прозрачность таблетки контролировалась по величине энергии, зарегистрированной приёмником излучения спектрометра перед началом съёмки спектра [132]. Полученные спектры обрабатывались при помощи программного обеспечения OMNIC и базы данных ИК спектров NIST Chemistry WebBook [133].

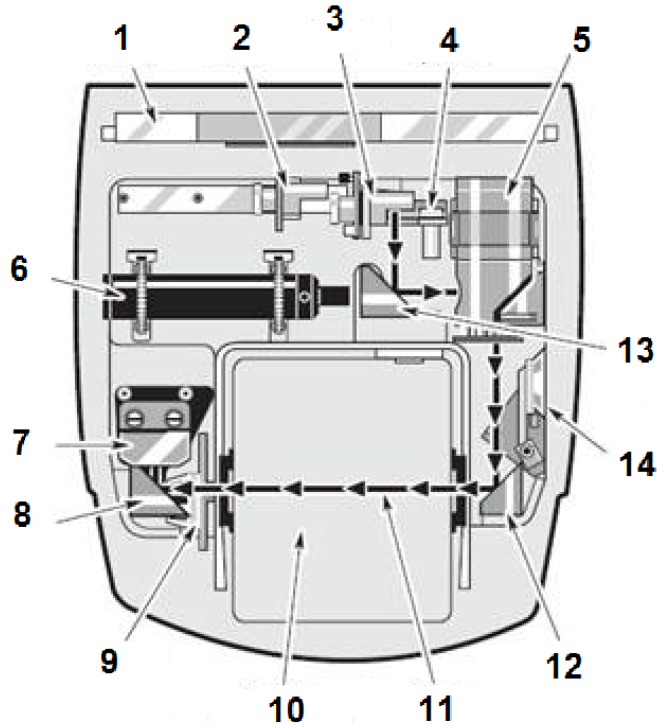


Рисунок 2.2. Схематическое изображение устройства ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380: 1 – электронный модуль; 2 – дополнительный источник; 3 – источник; 4 – автоматическая заслонка; 5 – интерферометр; 6 – лазер; 7 – детектор; 8 – зеркало детектора, 9 – валидационное колесо (дополнительно); 10 – отделение для образца; 11 – путь луча; 12 – зеркало образца; 13 –

зеркало источника; 14 – автоматическое зеркало внешнего луча (дополнительно) [131].

2.13. Определение распределения частиц дисперсной фазы по размерам

Для изучения распределения частиц дисперсной фазы в стандартном электролите хромирования по их размерам был выбран метод седиментационного анализа в гравитационном поле. Ввиду крайне низкой оптической проницаемости

и высокой агрессивности изучаемых растворов, применение более точных оптических и седиментационных методов затруднено.

Проведение седиментационного анализа в гравитационном поле сводится к измерению скорости оседания частиц в суспензиях или эмульсиях и характеризует кинетическую устойчивость дисперсных систем. В основе его лежит закон Стокса, поэтому данный метод применим для дисперсных систем с размерами частиц 10^{-4} - 10^{-1} мм [134].

Перед началом опыта электролит разогревался в термостатируемой стеклянной ячейке объёмом 0,15 л до рабочей температуры, перемешивался магнитной мешалкой в течение 15 мин, после чего обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Аналитические весы устанавливались по уровню на специальную подставку с центральным отверстием над ячейкой с электролитом. Далее в ячейку с перемешиваемым магнитной мешалкой электролитом на полипропиленовой нити, подвешенной другим концом к измерительному крюку аналитических весов, опускалась на известную глубину круглая плоская алюминиевая чашечка весов диаметром 15 мм.

Для проведения измерений были использованы аналитические весы марки Vibra NT 80 SE специального класса точности. При выключении перемешивания фиксировался первоначальный вес чашечки в электролите. Регистрация данных о весе чашечки проводилась с периодичностью 15 секунд. Окончание измерений проводилось при стабилизации ($\pm 0,0001$ г) значений веса чашечки в течение 15 минут. За общий вес чашечки с дисперсной фазой было принято значение, полученное через 4 часа после начала измерений. Для каждой дисперсной системы проводилось по 3 параллельных опыта.

Для расчёта данных кривых седиментации из всех измеренных значений веса вычиталось первоначальное значение веса чашечки в электролите. Дальнейший расчёт проводился согласно [135]. На основании экспериментальных данных для каждого времени полного осаждения вычислялся радиус осевших частиц по уравнению:

$$r_n = \sqrt{\frac{9H\mu}{2g(\rho-\rho_0)\tau_n}}, \quad (2.6)$$

где r – радиус частиц, осевших за каждое n -ое время,

H – высота столба жидкости,

g – ускорение свободного падения,

ρ – плотность дисперсной фазы,

ρ_0 – плотность дисперсионной среды (электролита),

τ_n – n -ый момент времени эксперимента.

Далее в координатах $\tau/m-\tau$, был построен график зависимости $\tau/m = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m$, из которого графическим методом были определены значения констант Q_m и τ_0 . Q_m характеризует количество порошка, которое седиментирует за бесконечно большой промежуток времени. На графике зависимости данное значение представляет собой котангенс угла наклона прямой к оси τ . Константа τ_0 — это время, за которое осаждается половина дисперсной фазы. Его значение вычислялось из соотношения $\frac{\tau_0}{Q_m}$, получаемого графическим методом как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Из полученных данных по уравнению для радиуса частиц вычислялось значение константы r_0 , зная которое определялся коэффициент α по уравнению

$$\alpha = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2}, \quad (2.7)$$

и коэффициент ε :

$$\varepsilon = \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \cdot \alpha^2. \quad (2.8)$$

На основании полученных данных строили графики интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам по выражениям для интегральной кривой

$$Q = Q_m \alpha^2, \quad (2.9)$$

и для дифференциальной кривой распределения частиц по размерам

$$F = \frac{4Q_m}{r_0} \varepsilon. \quad (2.10)$$

Также на основании экспериментальных и расчётных данных были определены минимальный (r_{min}), наиболее вероятный (r_H) и максимальный (r_{max}) размеры частиц дисперсной фазы:

$$r_{min} = r_0 \cdot (0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

$$r_H = \frac{r_0}{2,24}, \quad (2.12)$$

$$r_{max} = 3r_0. \quad (2.13)$$

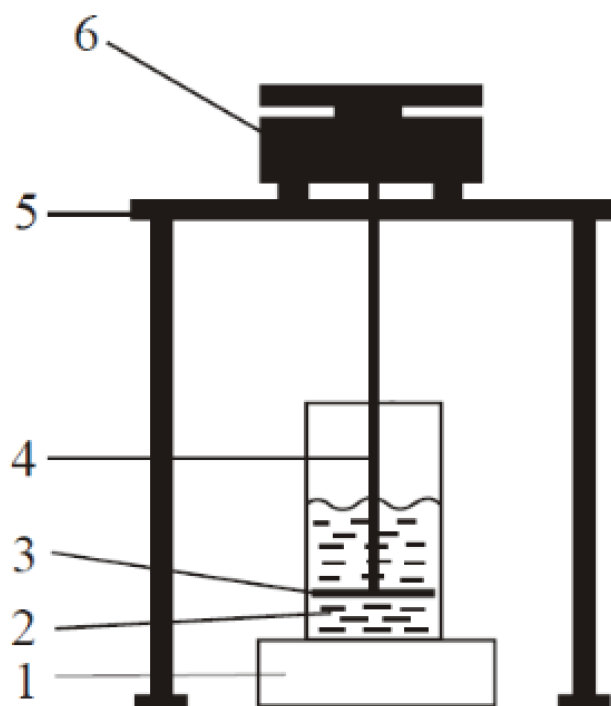


Рисунок 2.3. Схема установки для проведения седиментационного анализа: 1 — магнитная мешалка; 2 — термостатируемая ячейка с исследуемым электролитом; 3 — чашечка для взвешивания осадка; 4 — полипропиленовая нить; 5 — подставка с центральным отверстием; 6 — аналитические весы.

2.14. Определение знака заряда частиц дисперсной фазы в электролите

Определение знака заряда частиц в электролите было выполнено путём снятия кривых седиментации. Применение данного метода обусловлено крайне высокой агрессивностью и ионной силой электролита, вызывающей седиментационную неустойчивость дисперсной системы в отсутствие перемешивания, ввиду чего применение электроосмотического и электрофоретического методов затруднено. Данный метод основан на различии скорости движения частиц и их диффузной части двойного электрического слоя,

разделяемых под действием гравитационного поля по границе скольжения при отключении перемешивания раствора. Таким образом, если расположить строго вертикально два электрода из одного материала, устойчивого в среде электролита, то по возникающим между ними скачкам потенциала, при прохождении седиментирующих частиц вблизи электродов, можно судить о знаке заряда дисперсной фазы в электролите. В случае, если расстояние между электродами известно, и на поверхности электродов отсутствуют потенциалопределяющие химические реакции, то по полученным данным можно определить значения ζ -потенциала для дисперсной фазы в данной среде по формуле:

$$\zeta = \frac{3\eta\kappa E}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3(\rho - \rho_0)gv}, \quad (2.14)$$

где ζ – потенциал скольжения,

η – вязкость среды,

κ – электропроводность среды,

E – измеренный потенциал седиментации,

ε – диэлектрическая проницаемость среды,

ε_0 – электрическая постоянная,

r – радиус частицы,

ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и среды соответственно,

g – ускорение свободного падения,

v – частичная концентрация дисперсной фазы

$$(v = \frac{C}{4/3\pi r^3 \rho}), \quad (2.15)$$

где C – массовая концентрация дисперсной фазы).

Однако выполнить данный расчёт для конкретной исследуемой системы не представлялось возможным, ввиду образования хроматной плёнки, даже на поверхности платинового электрода [136]. Поэтому данное исследование проводилось только для оценки знака заряда частиц дисперсной фазы.

Перед началом опыта электролит разогревался в термостатируемой стеклянной ячейке объёмом 0,15 л до рабочей температуры, перемешивался магнитной мешалкой в течение 15 мин, после чего обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Далее в ячейку с перемешиваемым магнитной мешалкой электролитом устанавливался двойной электрод и включалась регистрация данных. Для регистрации кривых седиментации использовался потенциостат Elins P-30s, подключённый по двухэлектродной схеме. После установления стационарного значения потенциала перемешивание электролита выключалось. После этого регистрация данных проводилась в течение 5 часов.

Из полученных зависимостей $E-\tau$ на основании резких обратимых отклонений потенциала (более 5 мВ/с) от близкой к линейной зависимости выносился вывод о знаке заряда частиц дисперсной фазы.

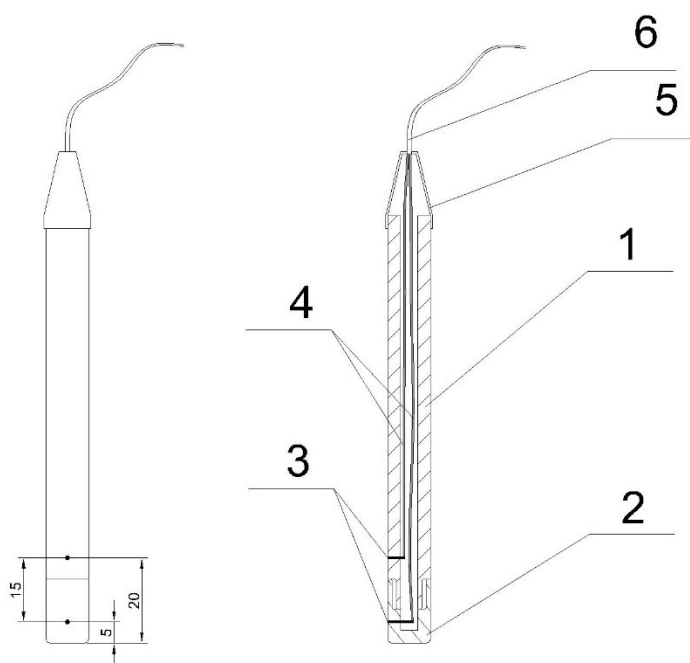


Рисунок 2.4. Схематическое изображение двойного электрода для определения знака заряда частиц дисперсной фазы в электролите хромирования: 1 – корпус из ПТФЭ с верхним электродом и резьбовым наконечником; 2 – резьбовая крышка из ПТФЭ с нижним

электродом; 3 – платиновые электроды; 4 – медные изолированные подводы к электродам; 5 – изоляционная крышка; 6 – двухжильный контактный провод к потенциостату.



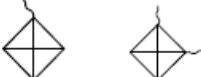
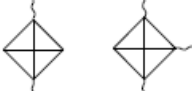
2.15. Определение микрохрупкости покрытий

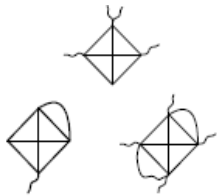
Для оценки микрохрупкости, характеризующей способность твёрдых тел к хрупкому разрушению, использовали метод вдавливания индентора Виккерса в образец [137, 138, 139] на микротвердомере HVS-1000, при нагрузке 100 г (0,98 Н). Определение микрохрупкости основано на создании и балльной оценке микротрещин на поверхности исследуемого образца при вдавливании в него алмазной пирамидки Виккерса. Относительная шкала (таблица 2.1) позволяет дать балльную оценку микрохрупкости материала покрытия исходя из характера расположения микротрещин относительно отпечатка алмазной пирамидки.

При условии действия постоянной нагрузки микрохрупкость будет тем выше, чем выше показатель хрупкости в баллах, найденный по относительной шкале. На поверхность исследуемого образца наносили не менее 10 отпечатков алмазной пирамидки, подобрав нагрузку, обеспечивающую чёткий отпечаток пирамидки в сочетании с отдельными микротрещинами возле него. Внешний вид отпечатков оценивали через 10-15 с после снятия нагрузки.

Таблица 2.1.

Относительная шкала для оценки микрохрупкости покрытий

| № п/п | Описание отпечатка | Вид отпечатка алмазной пирамидки | Балл хрупкости |
|-------|---|---|----------------|
| 1 | Отпечаток без видимых трещин и сколов |  | 0 |
| 2 | Одна небольшая трещина, отходящая от вершины отпечатка |  | 1 |
| 3 | Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка, в т.ч. отходящая от стороны отпечатка. Две трещины в смежных углах отпечатка |  | 2 |
| 4 | Две трещины в противоположных углах отпечатка или три трещины в разных вершинах |  | 3 |

| № п/п | Описание отпечатка | Вид отпечатка алмазной пирамидки | Балл хрупкости |
|-------|---|---|----------------|
| 5 | Больше трёх трещин. Один или два скола у сторон отпечатка |  | 4 |
| 6 | Разрушение формы отпечатка: множественные сколы около отпечатка | | 5 |

Суммарный балл микрохрупкости определяли по формуле:

$$Z_p = \sum_{i=0}^{i=5} i \cdot n_i, \quad (2.16)$$

где Z_p - балл хрупкости,

n_i - относительное количество отпечатков, имеющих соответствующий балл хрупкости i .

2.16. Определение содержания дисперсной фазы в покрытии

Для определения содержания дисперсной фазы в покрытии использовался гравиметрический метод анализа.

На полированные медные образцы (М0, 10×70×2 мм) наносилось покрытие толщиной 140 мкм. После нанесения покрытия образцы промывались, с них удалялась изоляция путём обработки в ацетоне в ультразвуковой ванне при частоте 50 Гц в течение 5 мин, после которой проводилась сушка на воздухе в течении 15 мин. По окончании сушки образцы взвешивались на аналитических весах марки Vibra HT 80 SE специального класса точности.

После операций подготовки проводилось растворение покрытия в 30 мл соляной кислоты (пл. 1,19 г/см³, ч.д.а.) до полного удаления покрытия с подложки.

Далее образцы промывались последовательно в воде в ацетоне (х.ч.), после чего проводилась сушка на воздухе в течении 15 мин. По окончании сушки

образцы взвешивались на аналитических весах марки Vibra НТ 80 СЕ специального класса точности. Полученная разность значений массы принималась за общую массу покрытия.

Полученную после растворения покрытия суспензию дважды отфильтровывали через пластиковый фильтр (ПТФЭ) марки Driven с пористостью 0,45 мкм. Фильтры предварительно взвешивались на аналитических весах марки Vibra НТ 80 СЕ специального класса точности. Сушка фильтров проводилась на воздухе в стеклянных стаканах объёмом 50 мл в течение 24 ч. После сушки фильтры также аккуратно взвешивали на аналитических весах марки Vibra НТ 80 СЕ специального класса точности. Полученное значение прироста массы фильтра принимали за массу дисперсной фазы.

Расчёт массового содержания дисперсной фазы в покрытии производили по формуле:

$$C = \frac{m_{дф}}{m_{п}} = \frac{m_{ф,2} - m_{ф,1}}{m_{о,1} - m_{о,2}} \cdot 100\%, \quad (2.16)$$

где $m_{п}$ – общая масса покрытия,

$m_{дф}$ – масса дисперсной фазы,

$m_{ф,1}$ и $m_{ф,2}$ – масса фильтра до и после фильтрации соответственно,

$m_{о,1}$ и $m_{о,2}$ – масса образца до и после растворения покрытия соответственно.

2.17. Определение краевого угла смачивания

Определение краевого угла смачивания проводилось на приборе с видеодетектором Kipp DSA 20E. Принцип действия прибора основан на измерениях геометрических параметров изображения капли жидкости, размещённой на поверхности исследуемого материала, и расчёта значения краевого угла смачивания с помощью программного обеспечения, установленного на ПК.

Изображение капли формируется с помощью видеокамеры, передаётся на ПК. Прибор конструктивно состоит из дозирующего модуля, столика для образца, видеосистемы и источника света.

Для проведения измерения навески порошков дисперсных фаз, извлечённых из электролита, и навески порошков исходных дисперсных фаз прессовались в таблетки в алюминиевые пресс-формы с цилиндрическим отверстием диаметром 7 мм с усилием 156 кг/мм² в течение 10 минут без связующего. Далее образцы устанавливались на детекторный стол прибора, где на поверхность образца шприцом объёмом 2 мл по каплям подавалась дистиллированная вода при видеосъёмке детектором прибора. После этого при помощи программного обеспечения прибора на полученном изображении определялся краевой угол смачивания для исследуемой дисперсной фазы.



Рисунок 2.5. Фотография прибора для измерения угла смачивания Krupp DSA 20E [140].

3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ Cr(VI), В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

3.1. Выбор частиц дисперсной фазы и их характеристики

Электролитические хромовые композиционные покрытия (КЭП), содержащие микро и субмикрочастицы твёрдых фаз представляют интерес по причине повышения функциональных характеристик относительно классических хромовых покрытий. В выборе материала дисперсной фазы в данной работе исходили из следующих требований:

- материал дисперсной фазы должен обладать лучшими механическими свойствами, чем хромовое покрытие;

- размеры частиц должны быть много меньше толщины покрытий, применяемых для создания функциональных свойств тяжело нагруженных деталей (порядка 40-50 мкм) и даже сопоставимы с толщиной прикатодной плёнки, характерной для электролитов хромирования (согласно модельным расчётам [141], величина порядка 1 мкм);

- порошки дисперсных фаз должны обладать высокой химической чистотой;

- частицы должны быть устойчивы в среде электролита при рабочих температурах в течение длительного времени;

- порошки дисперсных фаз должны быть относительно коммерчески доступны для дальнейшего практического применения таких покрытий в промышленности.

Помимо этого, представляло интерес как получение сравнительных характеристик свойств хромовых покрытий, так и наблюдение изменений в протекании процесса их нанесения при присутствии в электролите на основе Cr(VI) частиц различных электропроводности и размеров.

Исходя из вышеуказанных критериев были выбраны дисперсные фазы, представленные в Таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Характеристики частиц дисперсных фаз в исходном состоянии

| Параметры | Показатель | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------|--------------------------------|
| | w-BN | Детонационные алмазы | WC | TiN |
| Тип кристаллической решётки | Гексагональная плотноупакованная | Кубическая | Гексагональная | Кубическая гранецентрированная |
| Размеры частиц в сухом состоянии, нм | 500-2900 | 50-70 | 50-80 | 100-3000 |
| Электропроводность, См/см | $10^{-4} - 10^{-9}$ | $10^{-3} - 10^{-12}$ | $5 \cdot 10^4$ | $2,5 \cdot 10^4$ |
| Микротвёрдость, кгс/мм ² | 8000 (как у алмаза) | 8000 | 2400 | 2050 |

Помимо электропроводности, частицы также различались значениями их микротвёрдости. На основании этих критериев рассматриваемые дисперсные фазы можно разделить на группы. Так, к одной группе можно отнести частицы микронного (TiN) и субмикронного (WC) размеров с микротвёрдостью, превышающей соответствующее значение для хрома порядка 2 раз, и ко второй - частицы микронного (BN) и субмикронного (детонационный алмаз) размеров, имеющие крайне высокие значения микротвёрдости.

3.1.1 Выбор концентрации дисперсных частиц в электролите

Для определения степени влияния концентрации присутствующих частиц дисперсных фаз на свойства покрытий были произведены измерения микротвёрдости получаемых осадков при $i_k=50\text{А/дм}^2$ и последовательном увеличении концентрации частиц в растворе в диапазоне от 0,01 до 10 г/л.

Представленная на Рисунке 3.1. зависимость показывает, что после достижения значения 5 г/л дальнейшее увеличение концентрации дисперсной фазы не оказывает существенного влияния на микротвёрдость получаемых покрытий. Ввиду этого для дальнейших исследований была выбрана концентрация дисперсных фаз в электролите 5 г/л.

Справедливо отметить, что для электролита с добавлением фазы детонационных алмазов выход кривой на плато происходит уже при концентрации примерно 2 г/л, однако для корректного дальнейшего сравнения свойств получаемых покрытий с различными дисперсными фазами концентрация была также принята 5 г/л.

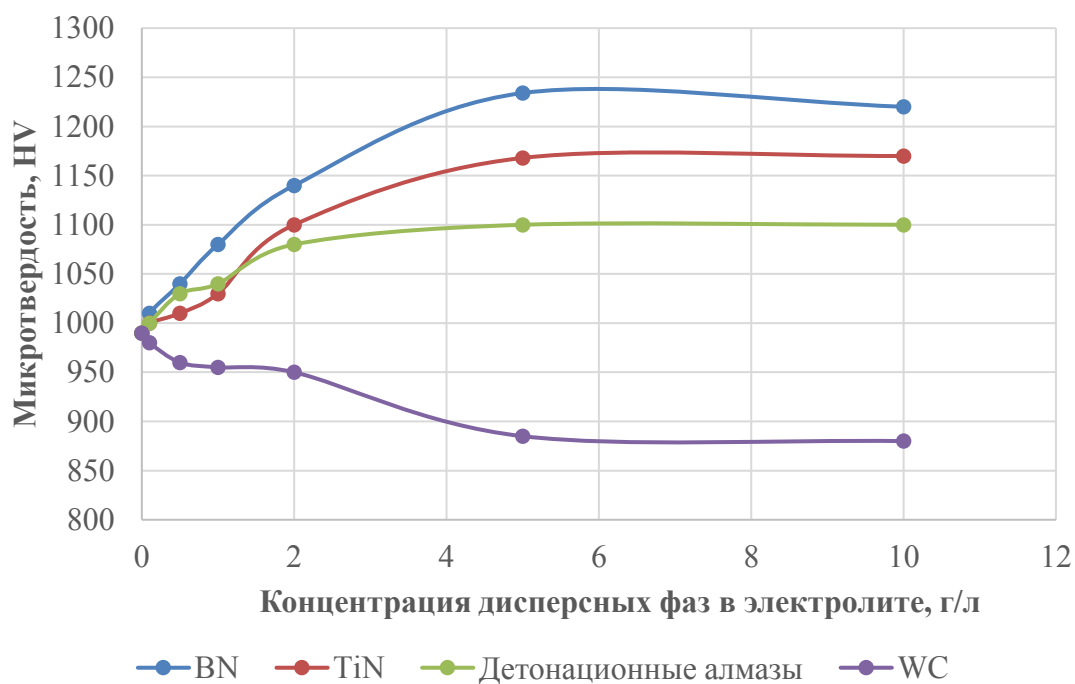


Рисунок 3.1. Зависимость микротвёрдости получаемых покрытий от концентрации дисперсных фаз в электролите.

3.1.2 Исследование распределения размеров частиц дисперсной фазы в электролите

Исследование распределения размеров частиц в электролитах хромирования на основе Cr (VI) оптическими методами крайне затруднено, ввиду чрезвычайно

малой оптической проницаемости таких растворов. Поэтому для получения данных о размерах частиц был применён метод кривых седиментации.

По результатам исследования кривых седиментации, представленных на Рисунках 3.2., 3.3. и в Таблице 3.2., можно отметить, что размеры частиц дисперсных фаз в электролите хромирования значительно отличаются от их размеров в сухом состоянии. Это обусловлено, в первую очередь, крайне высокой ионной силой самого электролита, что приводит к коагуляции частиц.

Таким образом можно отметить, что при фактической эксплуатации рассмотренных дисперсных фаз в электролите хромирования речь идёт о частицах микронного и субмикронного размеров.

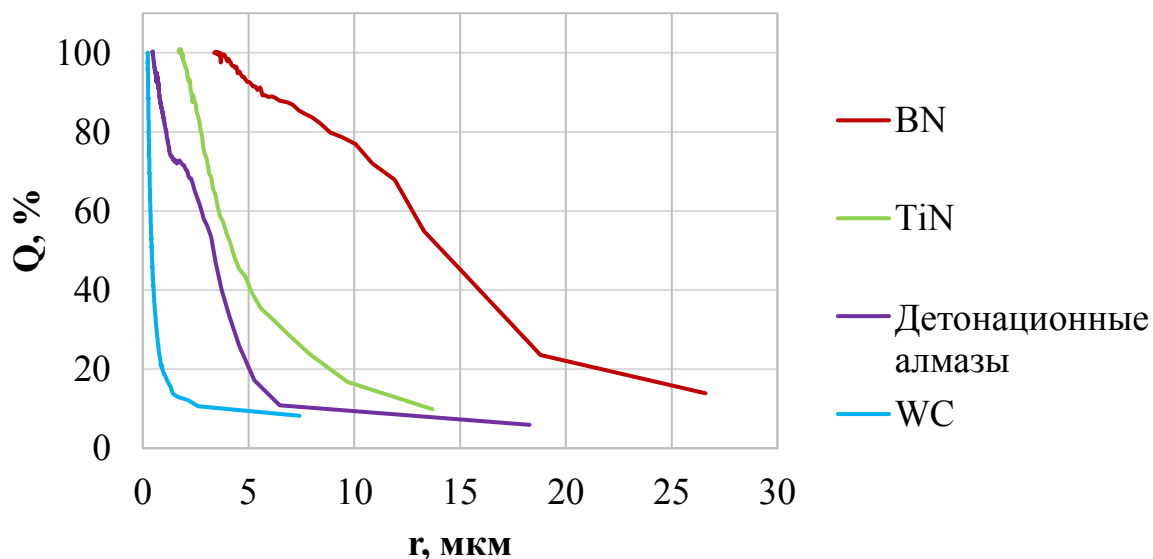


Рисунок 3.2. Интегральные кривые распределения рассматриваемых типов частиц дисперсных фаз по размерам в стандартном электролите хромирования на основе Cr (VI).

Таблица 3.2.

Характеристики частиц дисперсных фаз в электролите хромирования при рабочей температуре 55°C

| Показатель | BN | TiN | Детонационные алмазы | WC |
|---|-------|-------|----------------------|------|
| Диаметр частиц эквивалентный, минимальный, мкм | 2,40 | 1,24 | 0,60 | 0,46 |
| Диаметр частиц эквивалентный, наиболее вероятный, мкм | 6,04 | 2,08 | 0,94 | 0,76 |
| Диаметр частиц эквивалентный, максимальный, мкм | 40,58 | 10,86 | 12,63 | 9,16 |

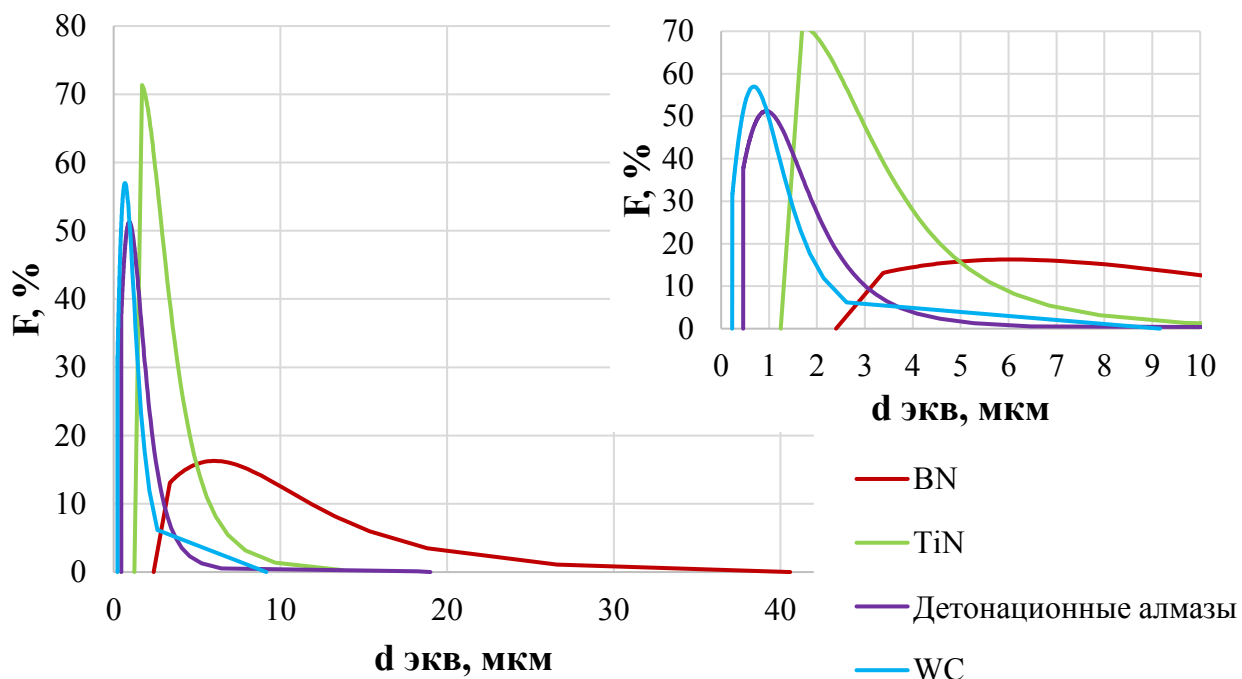


Рисунок 3.3. Дифференциальные кривые распределения рассматриваемых типов частиц дисперсных фаз по размерам в стандартном электролите хромирования на основе Cr (VI).

3.1.3 Исследование поверхностного заряда частиц дисперсной фазы

Заряд частиц дисперсной фазы имеет большое значение при рассмотрении вопроса о механизме формирования КЭП. Поскольку градиент электрического потенциала в приэлектродной плёнке, характеризующейся относительно невысокой электропроводностью, велик, вклад миграционной составляющей при движении частиц дисперсной фазы к катоду через плёнку может быть существенным. Рассмотрим основные механизмы, приводящие к формированию заряда частиц дисперсной фазы.

В сильноокислых растворах, содержащих соединения Cr (VI), во многих случаях происходят процессы окисления поверхности частиц дисперсной фазы, приводящие к образованию оксидов. Эти оксиды могут быть обнаружены независимыми физическими методами (см. раздел 3.1.4). В этом случае, в кислом растворе могут происходить известные процессы гидратации и протонирования поверхностного слоя оксидов, приводящие к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы.

Из литературных данных следует [142], что механизм заряжения поверхности нитридов, в общих чертах, сходен с зарядением оксидов. Тогда, вследствие адсорбции ионов H_3O^+ на поверхности частиц дисперсной фазы, знак заряда их поверхности будет положительным. Однозначных данных о протекании процессов поверхностного заряжения карбидов и ультрадисперсных алмазов найти не удалось.

Следует отметить, кроме адсорбции ионов гидроксония, нельзя исключить и процессов потенциалопределяющей адсорбции полихроматных ионов на поверхности частиц, что могло бы привести к формированию отрицательного заряда. По этой причине заранее предсказать знак заряда частиц дисперсной фазы в общем случае невозможно.

Коллоидная неустойчивость, высокая агрессивность электролита и абразивное действие твёрдых фаз рассматриваемых дисперсных систем

ограничивают возможности для выбора метода определения заряда частиц. Поэтому для определения поверхностного заряда частиц использовался метод измерения потенциала седиментации.

Значительное влияние на получаемые зависимости также оказывает химическое взаимодействие материала электрода с раствором электролита в отсутствие тока. Так доказано [136], что даже на платине происходит образование поверхностной плёнки хроматов, значительно изменяющей значение потенциала электрода. Таким образом, о заряде частиц можно судить только по резким изменениям потенциала, вызванного прохождением частицы вблизи измеряющих электродов.

Результаты эксперимента по измерению потенциала седиментации представлены на Рисунке 3.4. Потенциал измерялся по двухэлектродной схеме относительно нижнего электрода. Наибольшие отклонения потенциала наблюдались для электролитов, содержащего крупные неэлектропроводные частицы вюрцитоподобного нитрида бора и условно электропроводные частицы TiN. Ввиду их размера и поверхностного механизма заряжения можно констатировать, что такие частицы имеют положительный заряд в электролите хромирования. Субмикронные частицы детонационных алмазов и WC также демонстрируют аналогичные свойства, однако при значительно меньшей интенсивности ввиду их размеров.

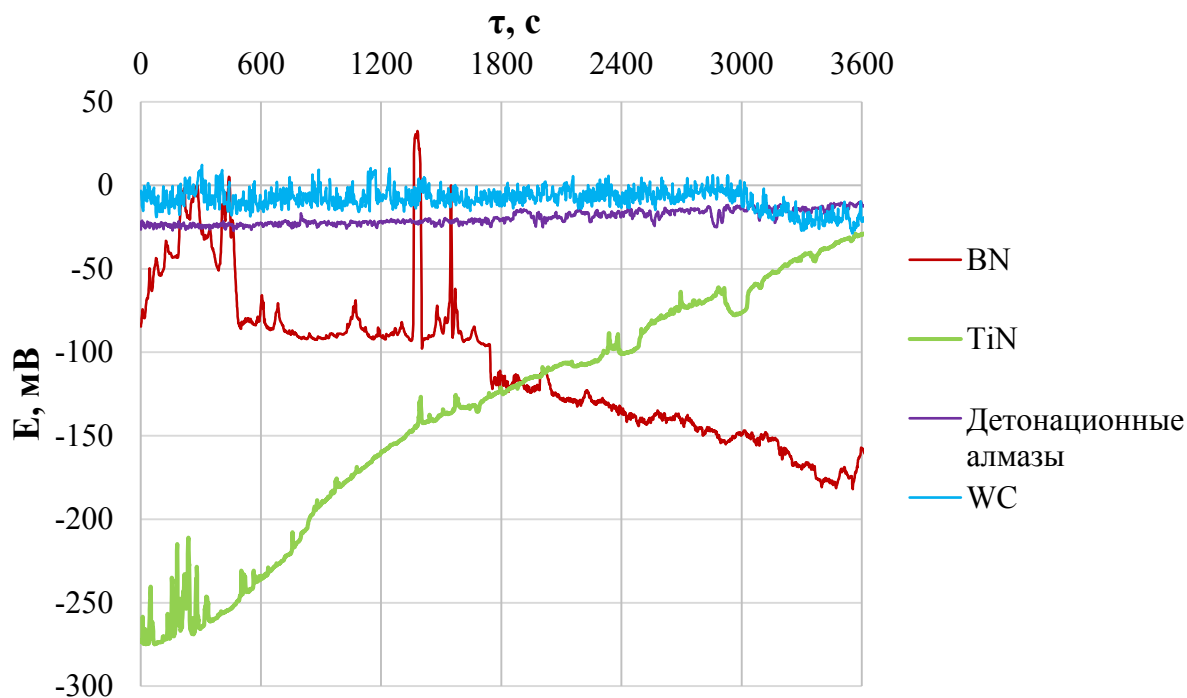


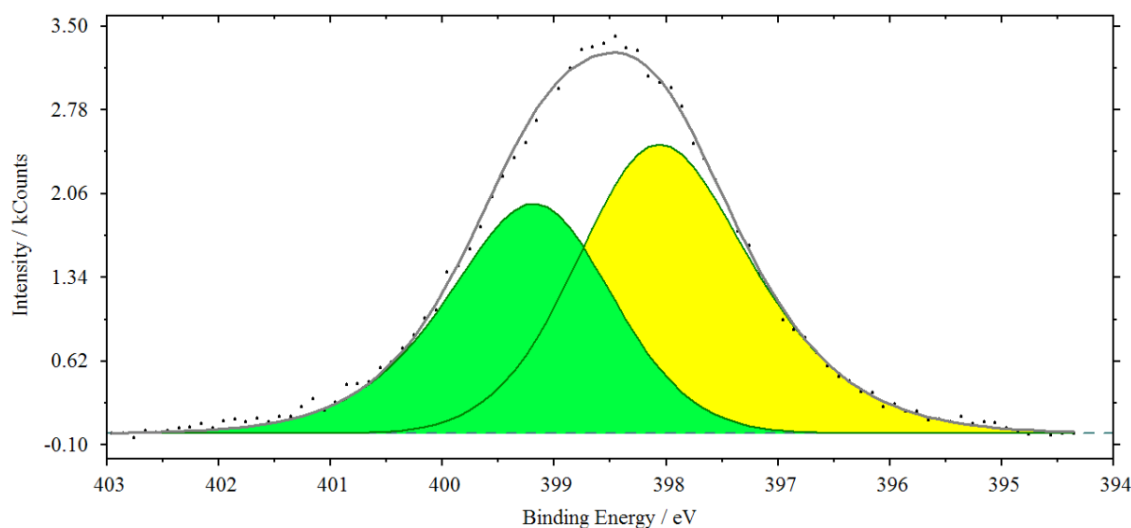
Рисунок 3.4. Потенциал седиментации рассматриваемых типов частиц дисперсных фаз в электролите хромирования на основе Cr (VI).

3.1.4 Исследование устойчивости материалов частиц дисперсной фазы в электролите хромирования

Для исследования количественного и качественного состава частиц дисперсных фаз методом РФЭ были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, B1s, Ti2p, Cr2p, W4f электронов. Результаты получены для извлечённых из электролитов частиц после проведения всего комплекса опытов. Суммарное количество электричества, пропущенное через каждый электролит, составило более 36,8 кА·ч/л. Для дисперсных фаз BN и TiN также проведены исследования методом ИК-спектроскопии с дополнительным диспергированием пробы.

3.1.4.1 Вюрцитоподобный BN

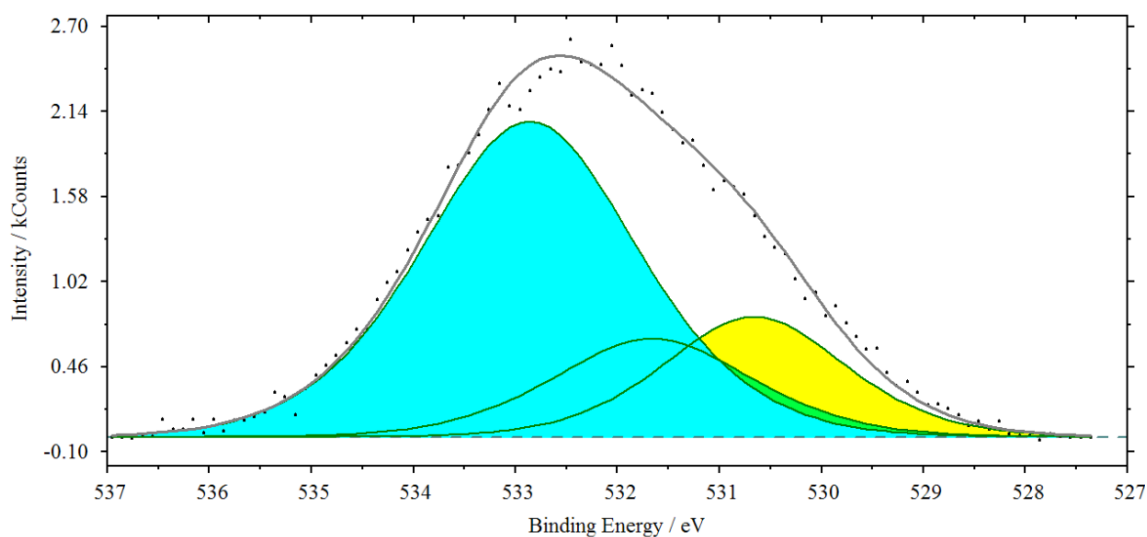
Представленные ниже спектры свидетельствуют в пользу достаточной устойчивости фазы вюрцитоподобного BN в электролите на основе Cr (VI). Присутствие оксидного кислорода (около 20,01% ат.) на пике O1s вероятнее всего вызвано наличием на поверхности частиц адсорбированных молекул CrO₃ и Cr₂O₃.



| Peak name | E_B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|
| N1s Peak 1 | 398.06 | 1012.5755 | 0.42 | 2410.8942 | 57.09 100 |
| N1s Peak 2 | 399.18 | 760.96322 | 0.42 | 1811.8172 | 42.91 |

Рисунок 3.5. N1s-РФЭ спектр для частиц вюрцитоподобного нитрида бора, извлечённых из электролита.

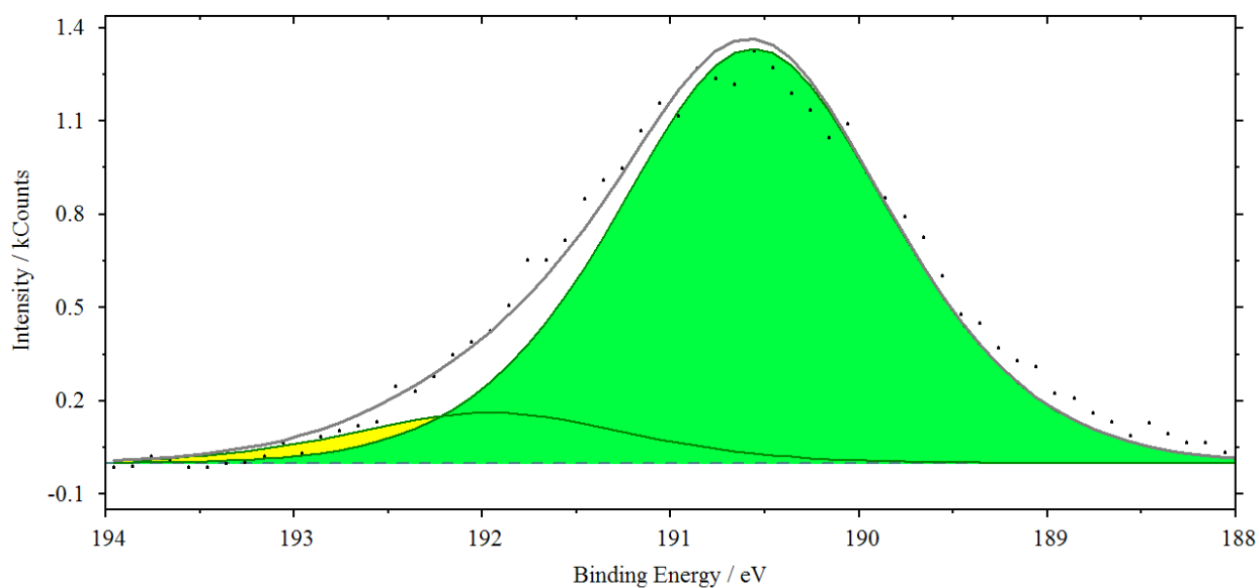
На Рисунке 3.5. пик с энергией связи 398 эВ соответствует нитридному азоту, второй пик соответствует адсорбированному из воздуха азоту.



| Peak name | E_B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|
| O1s Peak 1 | 530.66 | 368.66394 | 0.66 | 558.58174 | 20.01 100 |
| O1s Peak 2 | 531.66 | 329.15722 | 0.66 | 498.72306 | 17.87 |
| O1s Peak 3 | 532.86 | 1144.2665 | 0.66 | 1733.7372 | 62.12 |

Рисунок 3.6. O1s-РФЭ спектр для частиц вюрцитоподобного нитрида бора, извлечённых из электролита.

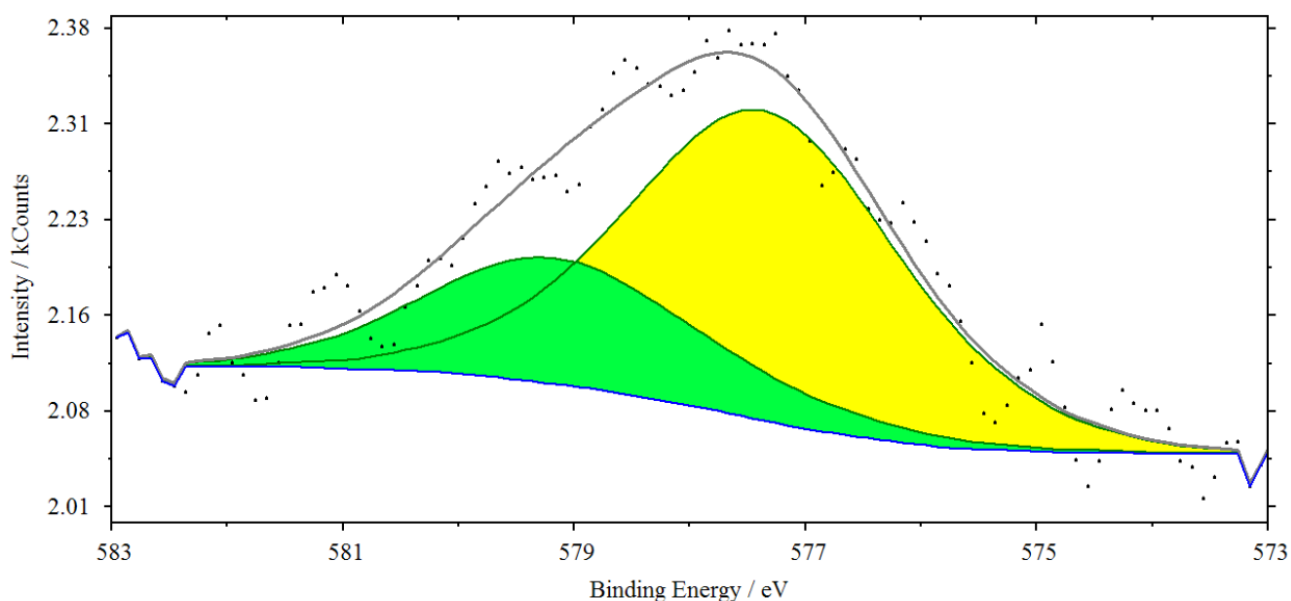
На Рисунке 3.6. на спектре O1s наблюдаются три пика, первый (530 эВ) соответствует оксидному кислороду (жёлтый), второй (531 эВ) – гидроксидному кислороду (зелёный пик) и третий – водному кислороду (голубой).



| Peak name | E_B / eV | Area / cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant. / at. % |
|------------|------------|---------------|-------------|------------|----------------|
| B1s Peak 1 | 191.96 | 61.592463 | 0.13 | 473.78818 | 10.8 100 |
| B1s Peak 2 | 190.56 | 508.49041 | 0.13 | 3911.4647 | 89.2 |

Рисунок 3.7. B1s-РФЭ спектр для частиц вюрцитоподобного нитрида бора, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.7. на спектре наблюдаются два пика: 190,56 эВ соответствует нитридному бору, второй - вероятнее всего $B(OH)_3$.



| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|--------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Cr2p3 Peak 1 | 577.36 | 147.69426 | 1.5 | 98.462844 | 70.72 100 |
| Cr2p3 Peak 2 | 579.16 | 61.162699 | 1.5 | 40.775133 | 29.28 |

Рисунок 3.8. Cr2p_{3/2}-РФЭ спектр для частиц вюрцитоподобного нитрида бора, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.8. на спектре наблюдается смесь оксидов Cr₂O₃ (577 эВ) и CrO₃ (579 эВ).

| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|--------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| N1s Peak 1 | 398.06 | 1012.5755 | 0.42 | 2410.8942 | 20.89 36.59 |
| N1s Peak 2 | 399.18 | 760.96322 | 0.42 | 1811.8172 | 15.7 |
| O1s Peak 1 | 530.66 | 368.66394 | 0.66 | 558.58174 | 4.84 24.19 |
| O1s Peak 2 | 531.66 | 329.15722 | 0.66 | 498.72306 | 4.32 |
| O1s Peak 3 | 532.86 | 1144.2665 | 0.66 | 1733.7372 | 15.03 |
| B1s Peak 1 | 191.96 | 61.592463 | 0.13 | 473.78818 | 4.11 38.01 |
| B1s Peak 2 | 190.56 | 508.49041 | 0.13 | 3911.4647 | 33.9 |
| Cr2p3 Peak 1 | 577.36 | 147.69426 | 1.5 | 98.462844 | 0.85 1.2 |
| Cr2p3 Peak 2 | 579.16 | 61.162699 | 1.5 | 40.775133 | 0.35 |

Рисунок 3.9. Сводка результатов исследования РФЭ спектров для частиц вюрцитоподобного нитрида бора, извлечённых из электролита.

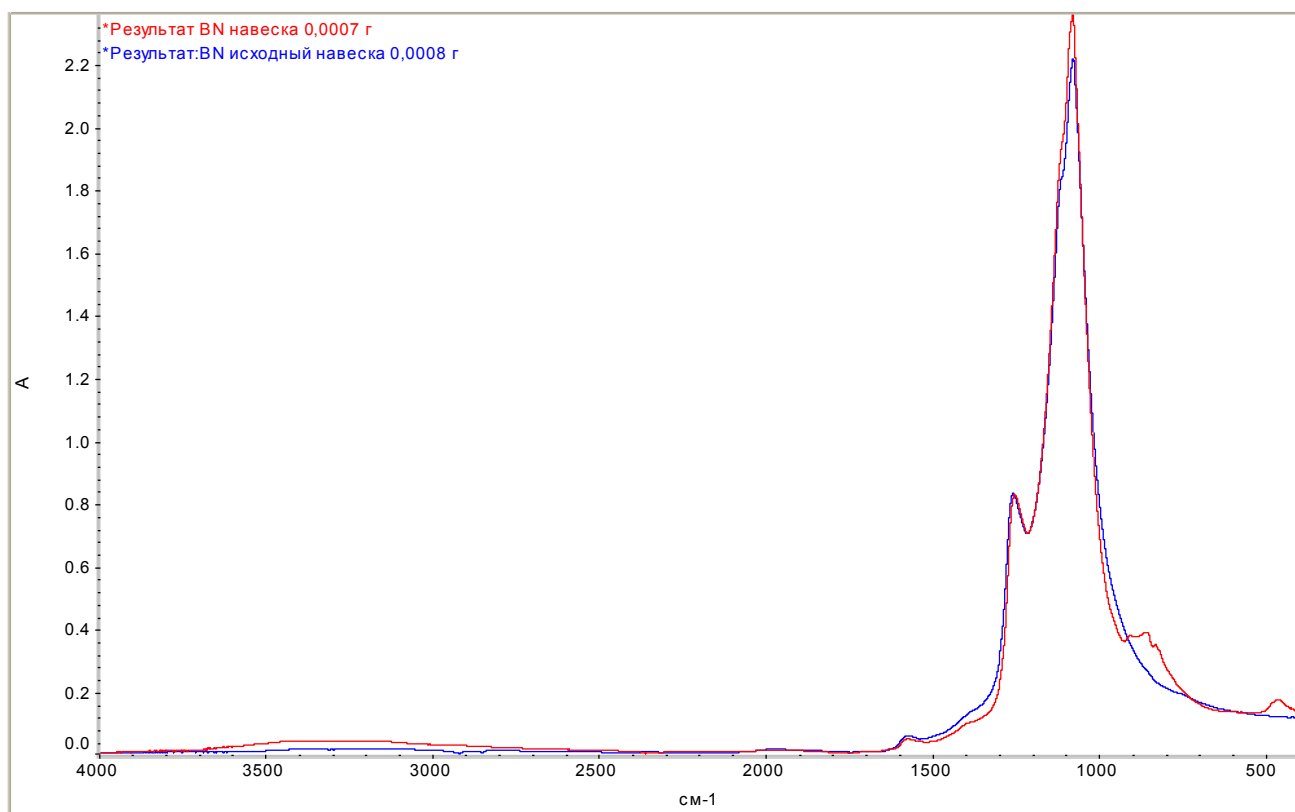


Рисунок 3.10. ИК спектры для извлечённых из электролита и исходных частиц вюрцитоподобного нитрида бора.

Из сравнения спектров на Рисунке 3.10. видно, что основной спектр соответствует основному веществу – нитриду бора. Исходя из результатов съёмки примерно одинаковых навесок и получения близких по интенсивности спектров можно сделать вывод, что в пробе нитрида бора нет большого количества примесей, имеющих спектра в исследуемом диапазоне.

Качественное сравнение спектров показывает, что в области $400 - 500 \text{ см}^{-1}$ и $700 - 900 \text{ см}^{-1}$ видны пики примесных компонентов. Ожидаемые примеси – борная кислота, оксиды хрома Cr_2O_3 и CrO_3 .

Математическое вычитание не даёт полностью избавиться от пиков основного вещества, но проявляются пики примесей.

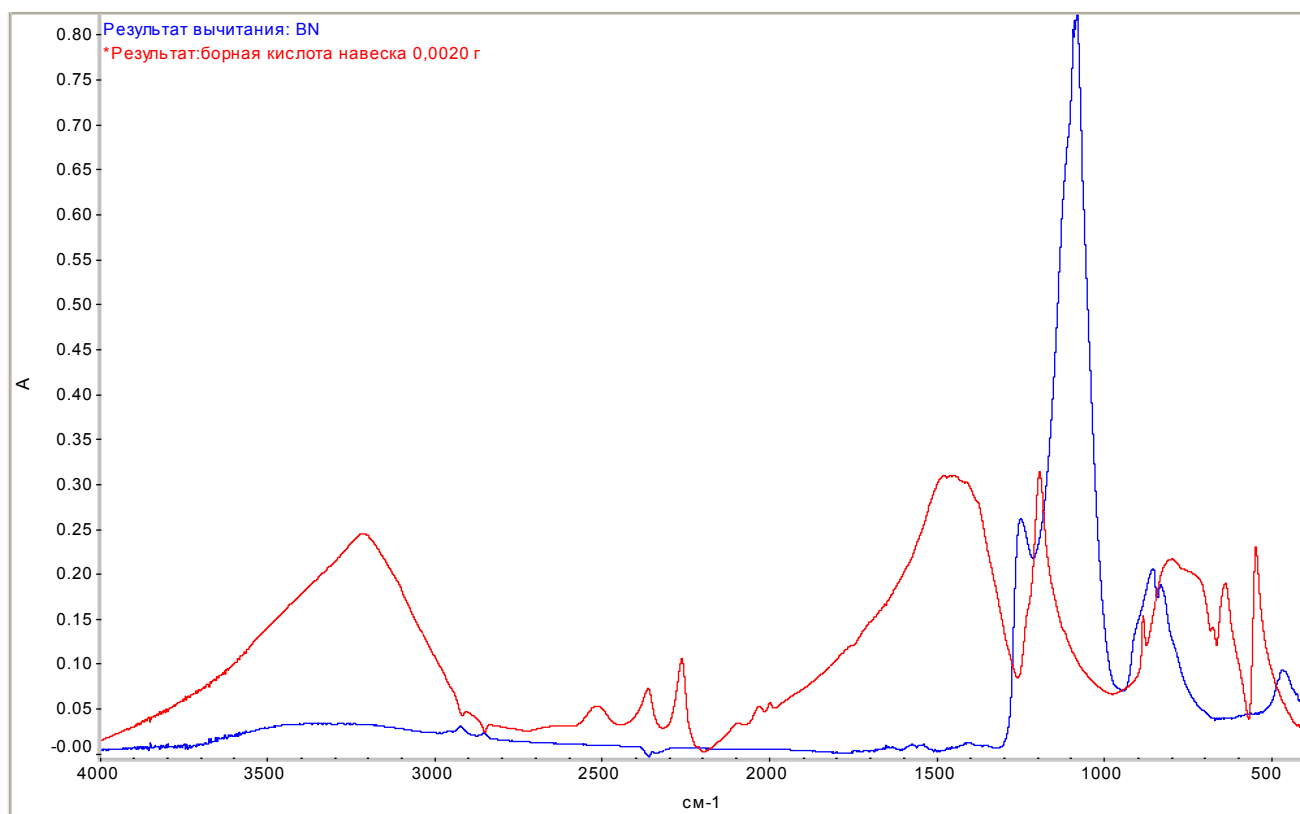


Рисунок 3.11. ИК спектры для извлечённых из электролита частиц вюрцитоподобного нитрида бора и борной кислоты.

Борная кислота имеет пики (равные по интенсивностям) в диапазоне 4000 – 3000 см^{-1} и 2000 – 1000 см^{-1} , однако эти пики на спектре на Рисунке 3.11. не проявляются. Поэтому о наличии в пробе борной кислоты судить затруднительно. В явном виде борная кислота в качестве примеси не выявлена.

3.1.4.2 Детонационные алмазы

Представленные ниже РФЭ-спектры для детонационных алмазов свидетельствуют в пользу отсутствия изменений в поверхностном слое фазы в электролите на основе Cr (VI). Факт газообразной природы продуктов окисления дисперсных алмазов не позволяет оценить данным методом устойчивость материала дисперсной фазы в электролите хромирования.

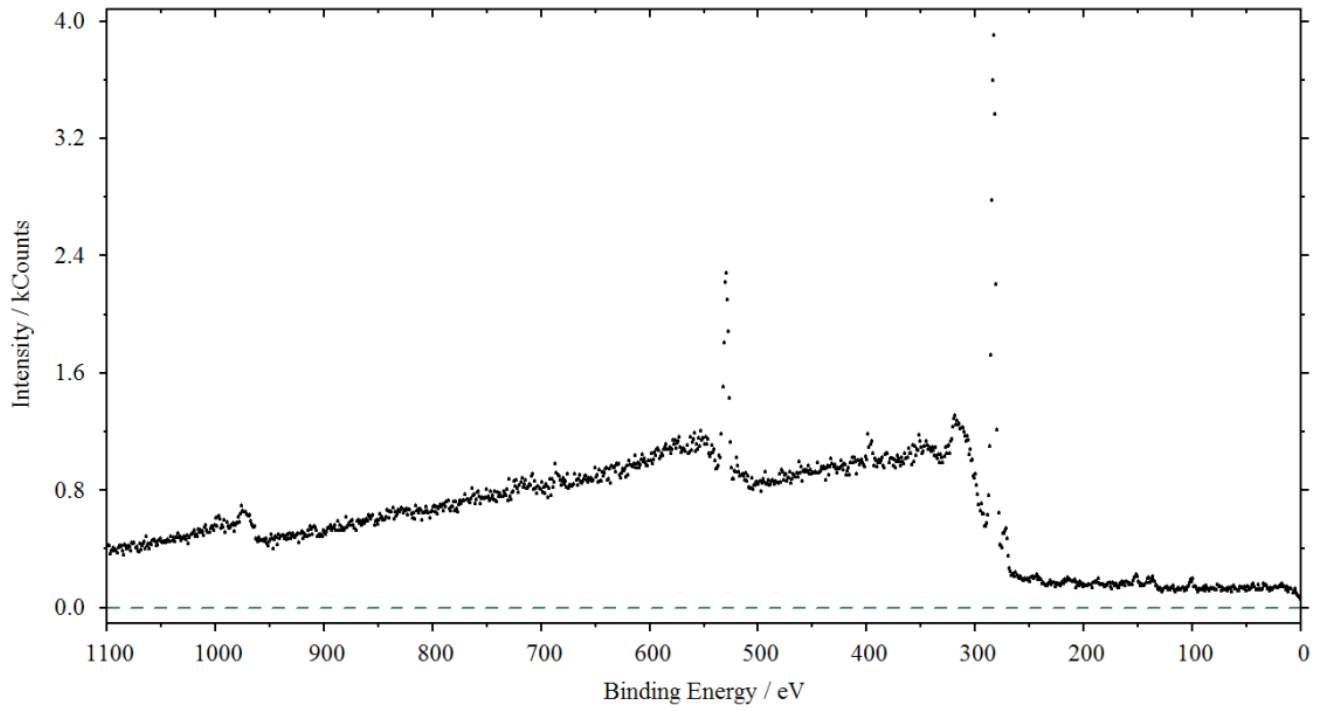


Рисунок 3.12. Суммарный РФЭ спектр для частиц детонационных алмазов, извлечённых из электролита.

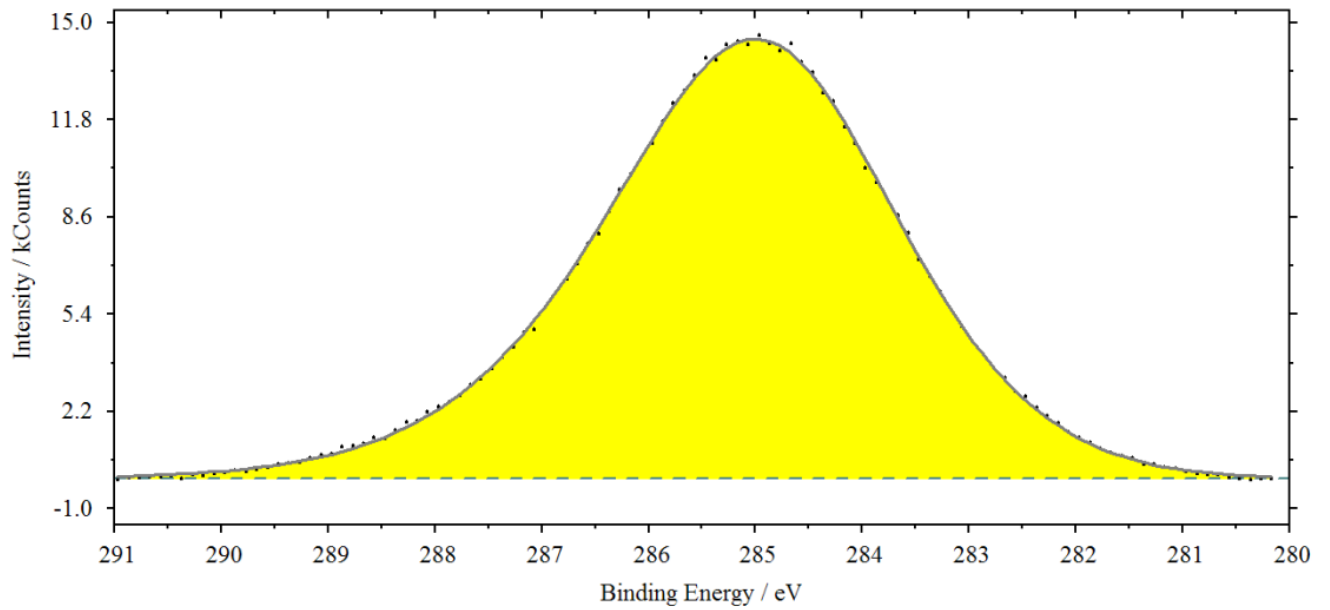


Рисунок 3.13. C1s-РФЭ спектр для частиц детонационных алмазов, извлечённых из электролита.

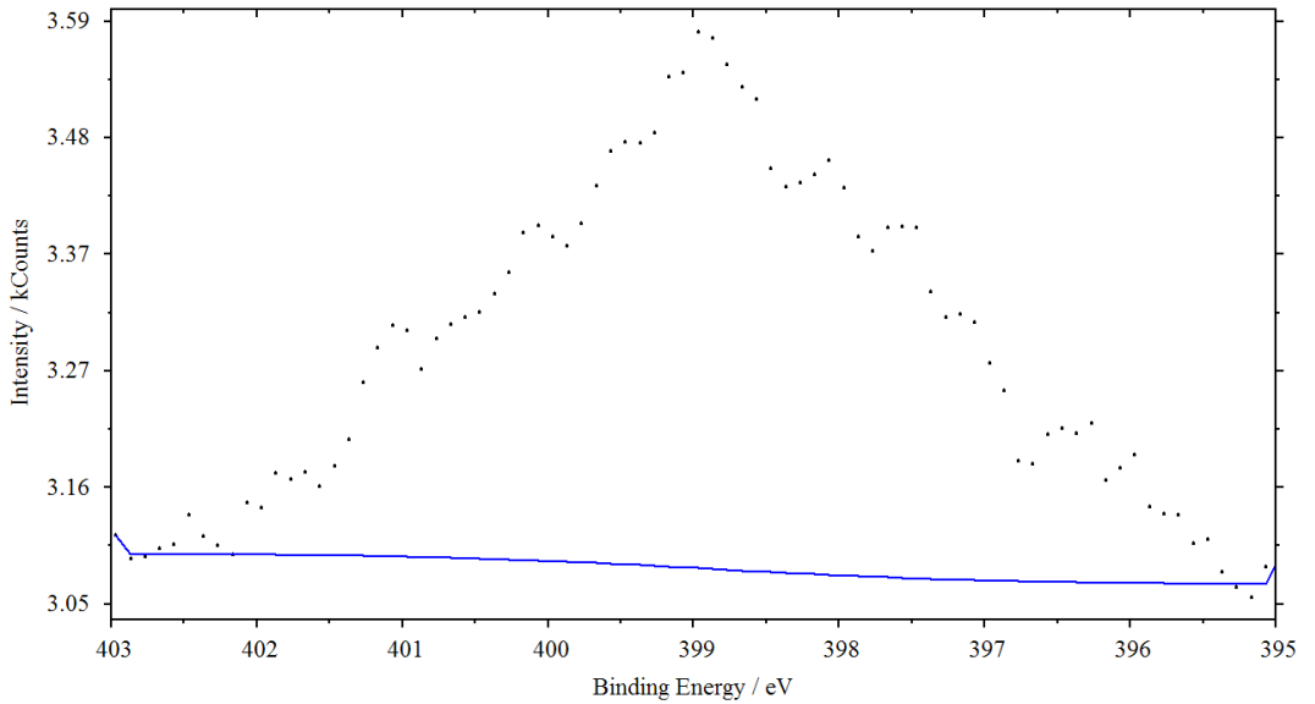
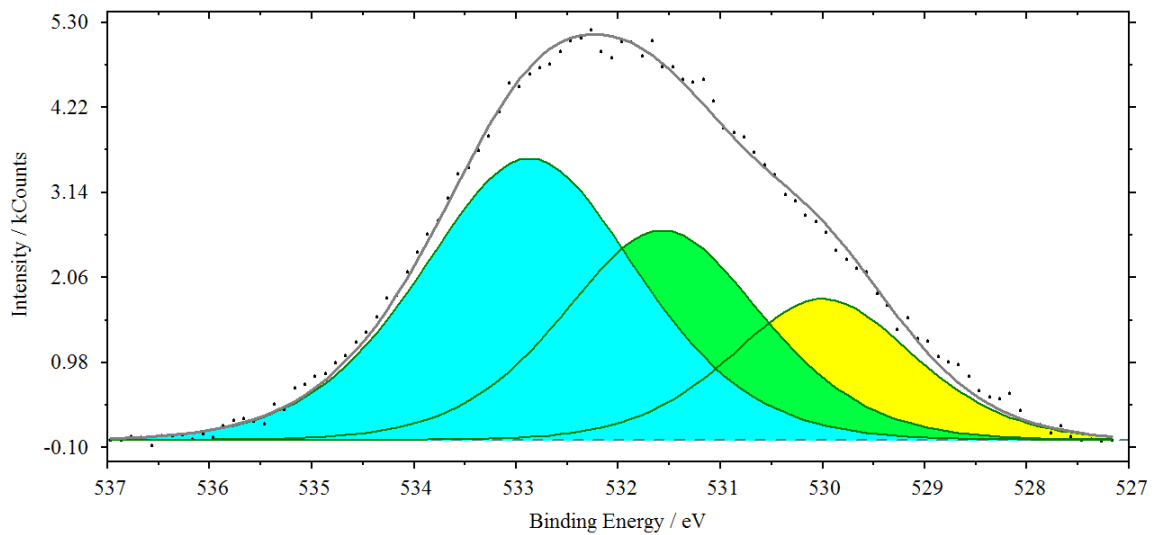


Рисунок 3.14. N1s-РФЭ спектр для частиц детонационных алмазов, извлечённых из электролита.

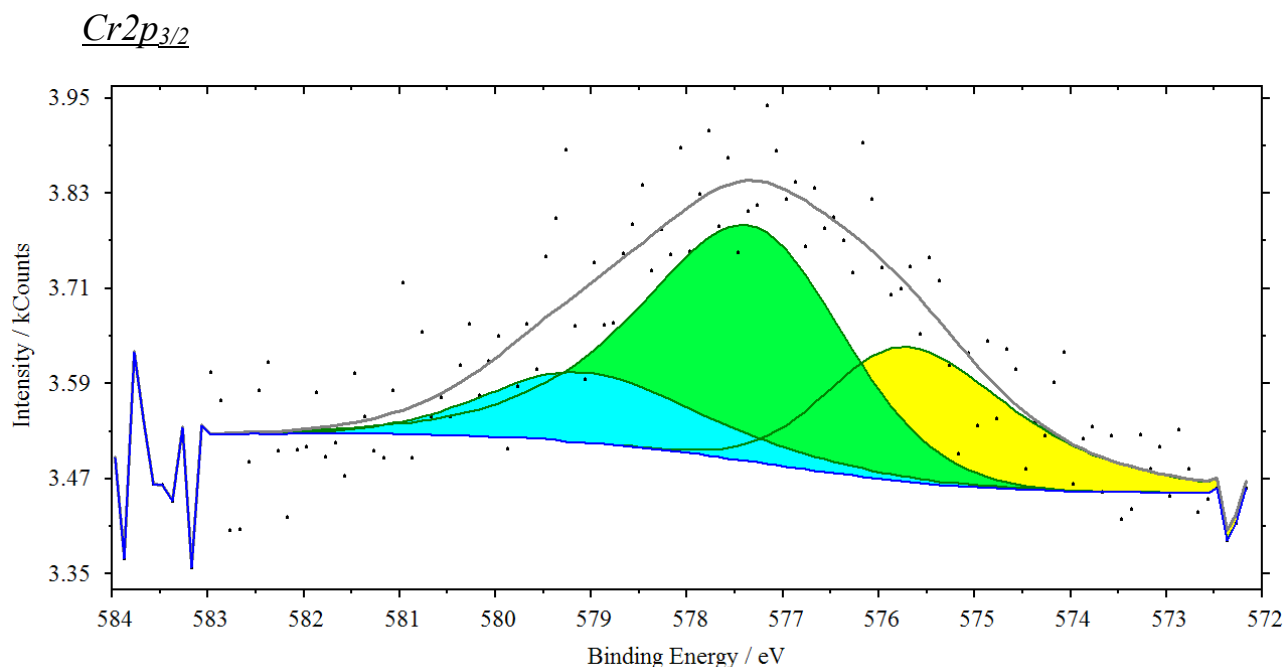
На спектре на Рисунке 3.14. наблюдается пик адсорбированного из воздуха азота.



| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at. % |
|------------|------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| O1s Peak 1 | 530 | 2084.1071 | 0.66 | 3157.7380 | 20.04 100 |
| O1s Peak 2 | 531.57 | 3388.6514 | 0.66 | 5134.3203 | 32.58 |
| O1s Peak 3 | 532.87 | 4927.5049 | 0.66 | 7465.9166 | 47.38 |

Рисунок 3.15. O1s-РФЭ спектр для частиц детонационных алмазов, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.15. на спектре O1s наблюдаются три пика: первый (530 эВ) соответствует оксидному кислороду (жёлтый), второй (531 эВ) – гидроксидному кислороду (зелёный пик) и третий – водному кислороду(голубой).



| Peak name | E _B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|--------------|--------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Cr2p3 Peak 1 | 575.67 | 215.73927 | 1.5 | 143.82618 | 28.35 100 |
| Cr2p3 Peak 2 | 577.37 | 416.00282 | 1.5 | 277.33521 | 54.68 |
| Cr2p3 Peak 3 | 579.07 | 129.11908 | 1.5 | 86.079390 | 16.97 |

Рисунок 3.16. Cr2p_{3/2}-РФЭ спектр для частиц детонационных алмазов, извлечённых из электролита.

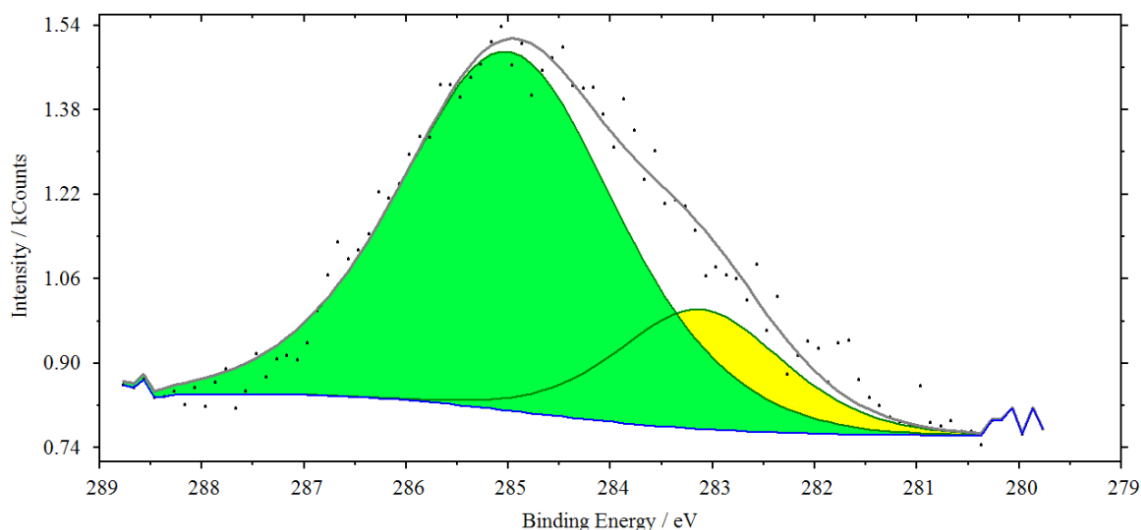
На Рисунке 3.16. на спектре наблюдается смесь оксидов Cr₂O₃(577 эВ) и CrO₃(579 эВ) и металлический Cr (575 эВ).

| Peak name | E _B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|--------------|--------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| C1s Peak 1 | 285 | 25659.661 | 0.25 | 102638.64 | 84.94 84.94 |
| N1s | 398.97 | 812.07521 | 0.42 | 1933.5124 | 1.6 1.6 |
| O1s Peak 1 | 530 | 2084.1071 | 0.66 | 3157.7380 | 2.61 13.04 |
| O1s Peak 2 | 531.57 | 3388.6514 | 0.66 | 5134.3203 | 4.25 |
| O1s Peak 3 | 532.87 | 4927.5049 | 0.66 | 7465.9166 | 6.18 |
| Cr2p3 Peak 1 | 575.67 | 215.73927 | 1.5 | 143.82618 | 0.12 0.42 |
| Cr2p3 Peak 2 | 577.37 | 416.00282 | 1.5 | 277.33521 | 0.23 |
| Cr2p3 Peak 3 | 579.07 | 129.11908 | 1.5 | 86.079390 | 0.07 |

Рисунок 3.17. Сводка результатов исследования РФЭ спектров для частиц детонационных алмазов, извлечённых из электролита.

3.1.4.3 Карбид вольфрама

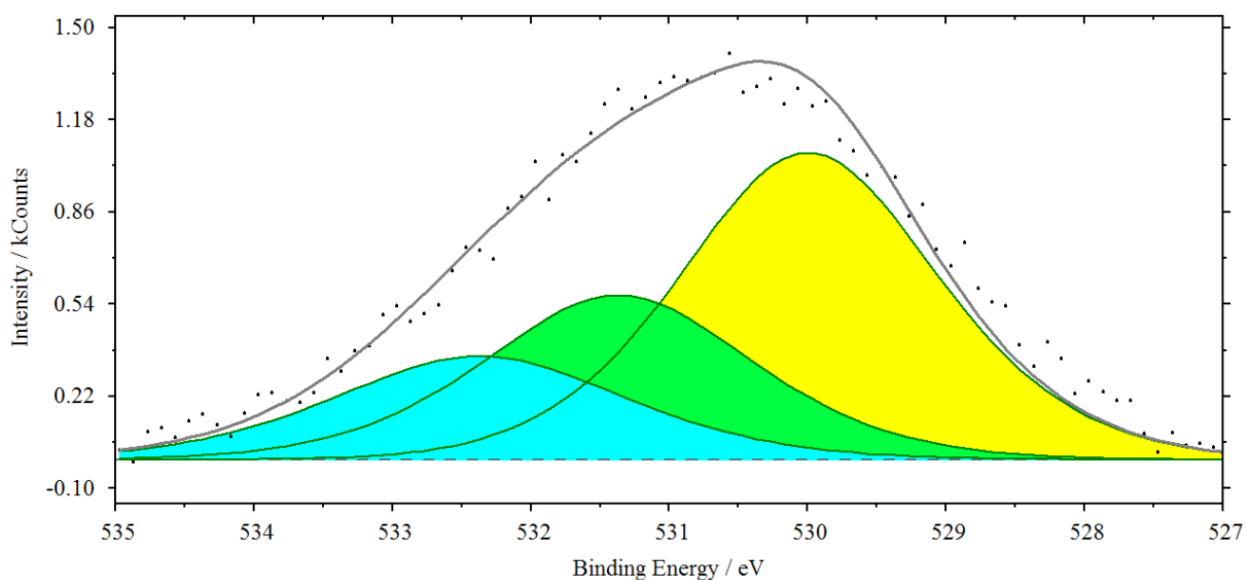
Согласно данным, полученным для фазы WC, можно отметить частичное окисление поверхностного слоя частиц с преобладанием фазы WO₂, имеющей полупроводниковую природу. Однако ввиду того, что дробление данного порошка не проводилось, можно отметить, что даже на глубине измерения (порядка 5 нм) обнаруживаются значительные (19,46% ат.) количества WC, которые могут обеспечить электрический контакт частицы с электродом в процессе нанесения покрытия. Т.о. можно говорить лишь о частичном поверхностном окислении карбида вольфрама.



| Peak name | E _B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|------------|--------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| C1s Peak 1 | 283.12 | 96.156353 | 0.25 | 384.62541 | 20.46 100 |
| C1s Peak 2 | 285 | 373.77099 | 0.25 | 1495.0839 | 79.54 |

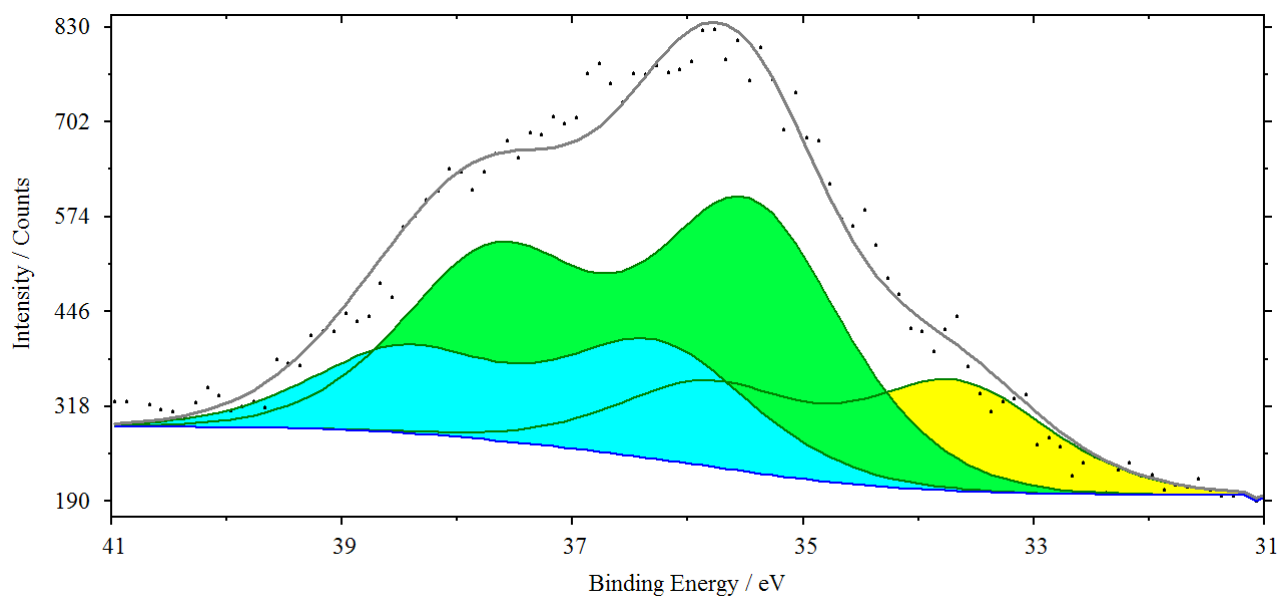
Рисунок 3.18. C1s-РФЭ спектр для частиц карбида вольфрама, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.18. на спектре наблюдается пик 283,12 эВ соответствующий карбиду вольфрама, второй пик (285 эВ) – пик углеводородных загрязнений, разделить данный пик на составляющие не представляется возможным.



| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| O1s Peak 1 | 530 | 518.50977 | 0.66 | 785.62087 | 51.64 100 |
| O1s Peak 2 | 531.37 | 290.14218 | 0.66 | 439.60937 | 28.9 |
| O1s Peak 3 | 532.37 | 195.42679 | 0.66 | 296.10119 | 19.46 |

Рисунок 3.19. O1s-РФЭ спектр для частиц карбида вольфрама, извлечённых из электролита.

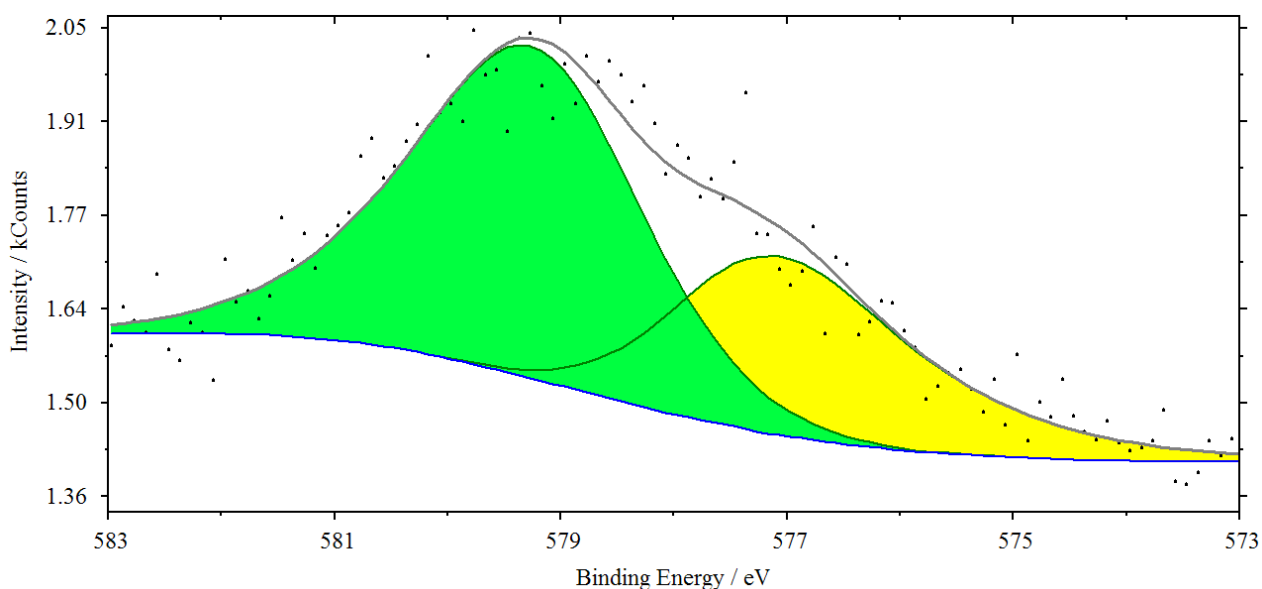


| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at.% |
|---------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| W4f Doublet 1 | 33.67 | 106.12474 | 2.75 | 38.590816 | 22.33 100 |
| W4f Doublet 2 | 35.47 | 256.59237 | 2.75 | 93.306316 | 53.99 |
| W4f Doublet 3 | 36.27 | 112.55990 | 2.75 | 40.930873 | 23.68 |

Рисунок 3.20. W4f-РФЭ спектр для частиц карбида вольфрама, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.19. на спектре O1s наблюдаются три пика, первый (530 эВ) соответствует оксидному кислороду (жёлтый), второй (531 эВ) – гидроксидному кислороду (зелёный пик) и третий – водному кислороду (голубой).

На Рисунке 3.20. на спектре обнаружены 3 двойных пика: жёлтый (33,67 эВ) соответствует карбидному вольфраму, два других WO₂ (35 эВ) и WO₃ (36 эВ).



| Peak name | E _B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at. % |
|--------------|--------------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Cr2p3 Peak 1 | 577.07 | 143.06014 | 1.5 | 95.373431 | 35.49 100 |
| Cr2p3 Peak 2 | 579.27 | 260.01796 | 1.5 | 173.34531 | 64.51 |

Рисунок 3.21. Cr2p_{3/2}-РФЭ спектр для частиц карбида вольфрама, извлечённых из электролита.

| Peak name | E _B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at. % |
|---------------|--------------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| C1s Peak 1 | 283.12 | 96.156353 | 0.25 | 384.62541 | 10.01 48.92 |
| C1s Peak 2 | 285 | 373.77099 | 0.25 | 1495.0839 | 38.91 |
| O1s Peak 1 | 530 | 518.50977 | 0.66 | 785.62087 | 20.45 39.6 |
| O1s Peak 2 | 531.37 | 290.14218 | 0.66 | 439.60937 | 11.44 |
| O1s Peak 3 | 532.37 | 195.42679 | 0.66 | 296.10119 | 7.71 |
| Cr2p3 Peak 1 | 577.07 | 143.06014 | 1.5 | 95.373431 | 2.48 6.99 |
| Cr2p3 Peak 2 | 579.27 | 260.01796 | 1.5 | 173.34531 | 4.51 |
| W4f Doublet 1 | 33.67 | 106.12474 | 2.75 | 38.590816 | 1 4.5 |
| W4f Doublet 2 | 35.47 | 256.59237 | 2.75 | 93.306316 | 2.43 |
| W4f Doublet 3 | 36.27 | 112.55990 | 2.75 | 40.930873 | 1.07 |

Рисунок 3.22. Сводка результатов исследования РФЭ спектров для частиц карбида вольфрама, извлечённых из электролита.

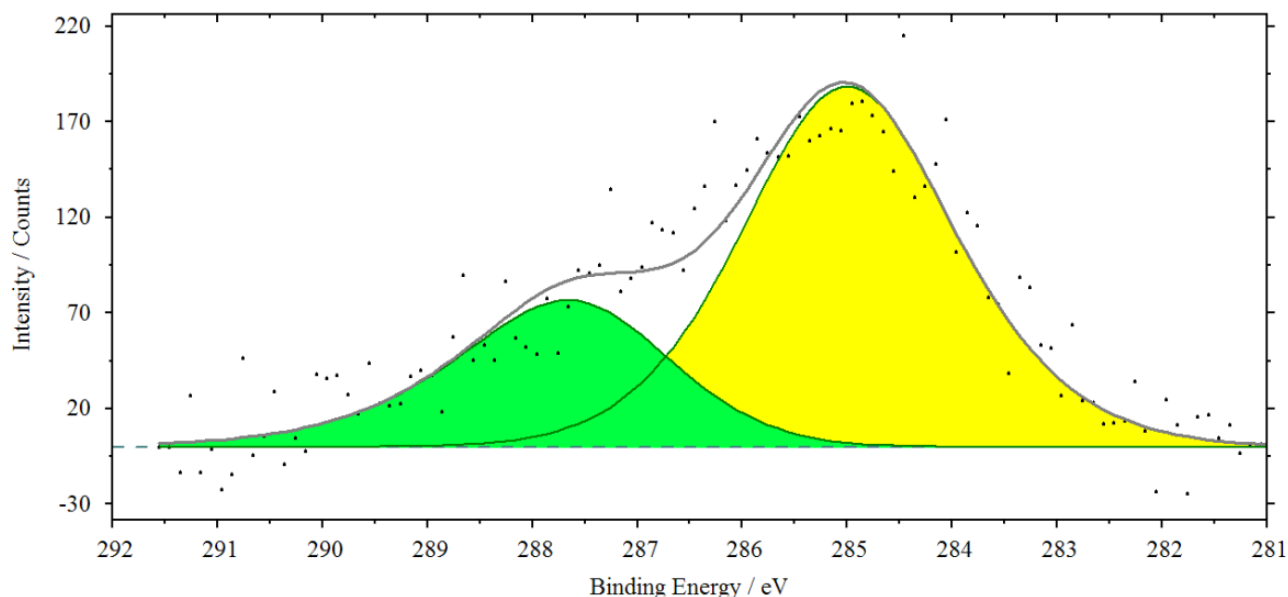
На Рисунке 3.21. на спектре наблюдается смесь оксидов Cr_2O_3 (577 эВ) и CrO_3 (579 эВ).

3.1.4.4 Нитрид титана

В соответствии с представленными ниже РФЭ-спектрами можно отметить, что дисперсная фаза нитрида титана является наиболее неустойчивой из рассмотренных. Отсутствие пиков поглощения нитридных или карбидных связей Ti позволяет, с одной стороны, сделать вывод о глубоком окислении поверхности данных частиц в среде стандартного электролита хромирования. С другой стороны, представляется интересным наличие на спектре C1s отчётливо выраженного пика поглощения CO, который может быть вызван продуктом реакции



с остаточным углекислым газом в измерительной камере при условиях РФЭС-измерения.



| Peak name | E_B / eV | Area / cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant. / at. % |
|------------|------------|---------------|-------------|------------|----------------|
| C1s Peak 1 | 285 | 500.98665 | 0.25 | 2003.9466 | 70.98 100 |
| C1s Peak 2 | 287.66 | 204.79448 | 0.25 | 819.17794 | 29.02 |

Рисунок 3.23. C1s-РФЭ спектр для частиц нитрида титана, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.23. на спектре наблюдается пик 287,66 эВ соответствующий CO, второй пик (285 эВ) – пик углеводородных загрязнений, разделить данный пик на составляющие не представляется возможным.

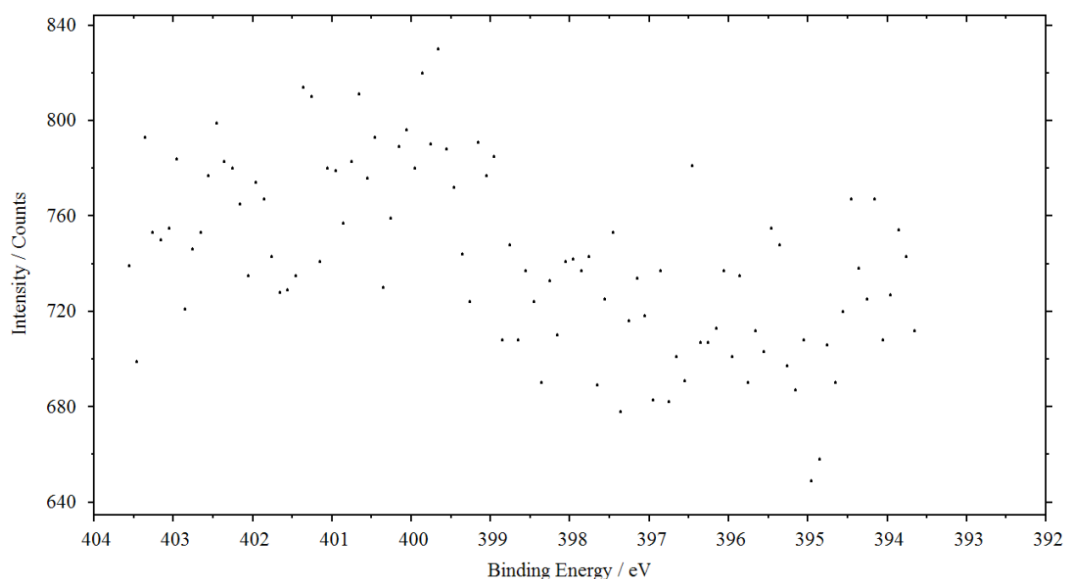
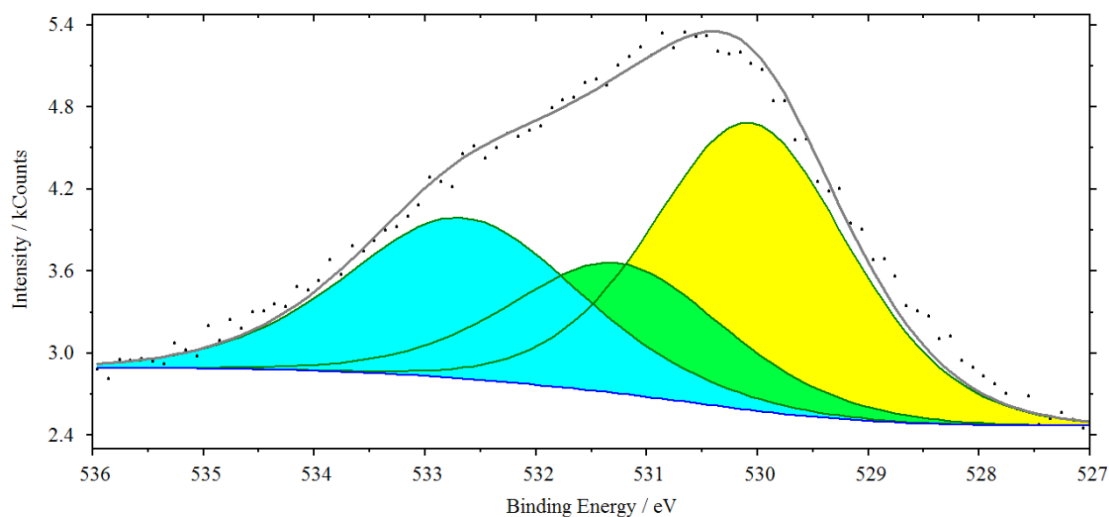


Рисунок 3.24. N1s-РФЭ спектр для частиц нитрида титана, извлечённых из электролита.

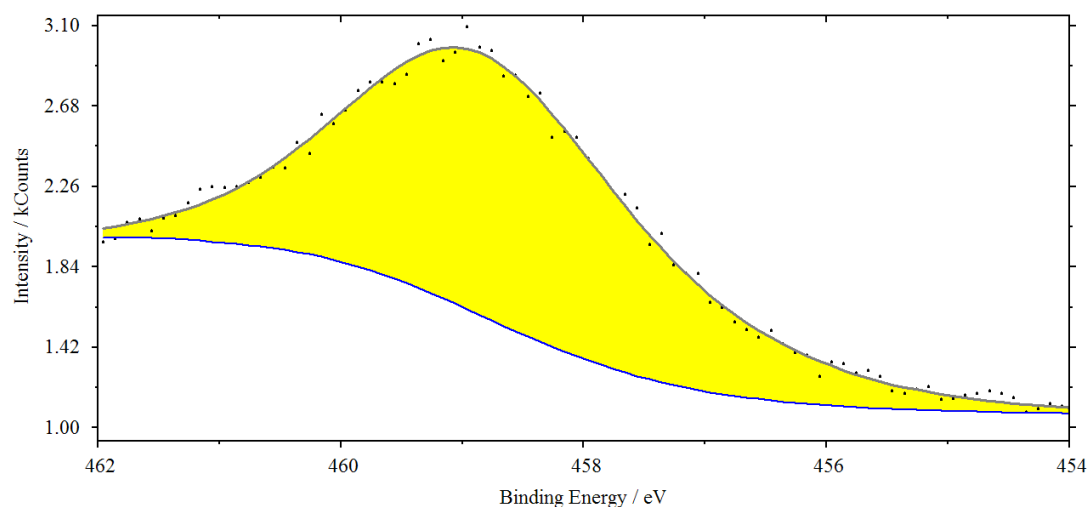
Азота выше предела чувствительности прибора на спектре не обнаружено.



| Peak name | E_B / eV | Area / cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant. / at. % |
|------------|------------|---------------|-------------|------------|----------------|
| O1s Peak 1 | 530.06 | 1630.3353 | 0.66 | 2470.2051 | 46.37 100 |
| O1s Peak 2 | 531.26 | 807.49555 | 0.66 | 1223.4781 | 22.97 |
| O1s Peak 3 | 532.66 | 1077.8182 | 0.66 | 1633.0579 | 30.66 |

Рисунок 3.25. O1s-РФЭ спектр для частиц нитрида титана, извлечённых из электролита.

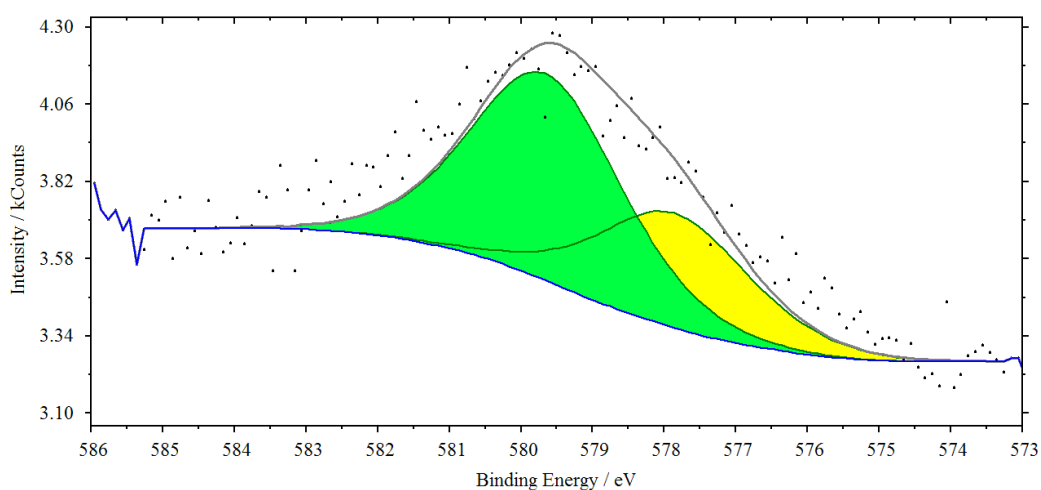
На Рисунке 3.25. на спектре O1s наблюдаются три пика, первый (530 эВ) соответствует оксидному кислороду (жёлтый), второй (531 эВ) – гидроксидному кислороду (зелёный пик) и третий – водному кислороду(голубой).



| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at. % |
|--------------|------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Ti2p3 Peak 1 | 458.82 | 1436.3926 | 1.2 | 1196.9939 | 100 |

Рисунок 3.26. Ti2p_{3/2}-РФЭ спектр для частиц нитрида титана, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.26. на спектре наблюдается пик, соответствующий TiO₂.



| Peak name | E_B / eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at. % |
|--------------|------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Cr2p3 Peak 1 | 577.86 | 327.30728 | 1.5 | 218.20485 | 35.64 |
| Cr2p3 Peak 2 | 579.66 | 590.96165 | 1.5 | 393.97443 | 64.36 |

Рисунок 3.27. Cr2p_{3/2}-РФЭ спектр для частиц нитрида титана, извлечённых из электролита.

На Рисунке 3.27. на спектре наблюдается смесь оксидов Cr_2O_3 (577 эВ) и CrO_3 (579 эВ)

| Peak name | E_B /eV | Area/cps·eV | Sens. Fact. | Norm. Area | Quant./at. % |
|--------------|-----------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Cl1s Peak 1 | 285 | 500.98665 | 0.25 | 2003.9466 | 20.12 28.35 |
| Cl1s Peak 2 | 287.66 | 204.79448 | 0.25 | 819.17794 | 8.23 |
| N1s | 399.66 | 0 | 0.42 | 0 | 0 0 |
| O1s Peak 1 | 530.06 | 1630.3353 | 0.66 | 2470.2051 | 24.8 53.49 |
| O1s Peak 2 | 531.26 | 807.49555 | 0.66 | 1223.4781 | 12.29 |
| O1s Peak 3 | 532.66 | 1077.8182 | 0.66 | 1633.0579 | 16.4 |
| Cr2p3 Peak 1 | 577.86 | 327.30728 | 1.5 | 218.20485 | 2.19 6.15 |
| Cr2p3 Peak 2 | 579.66 | 590.96165 | 1.5 | 393.97443 | 3.96 |
| Ti2p3 Peak 1 | 458.82 | 1436.3926 | 1.2 | 1196.9939 | 12.02 12.02 |

Рисунок 3.28. Сводка результатов исследования РФЭ спектров для частиц нитрида титана, извлечённых из электролита.

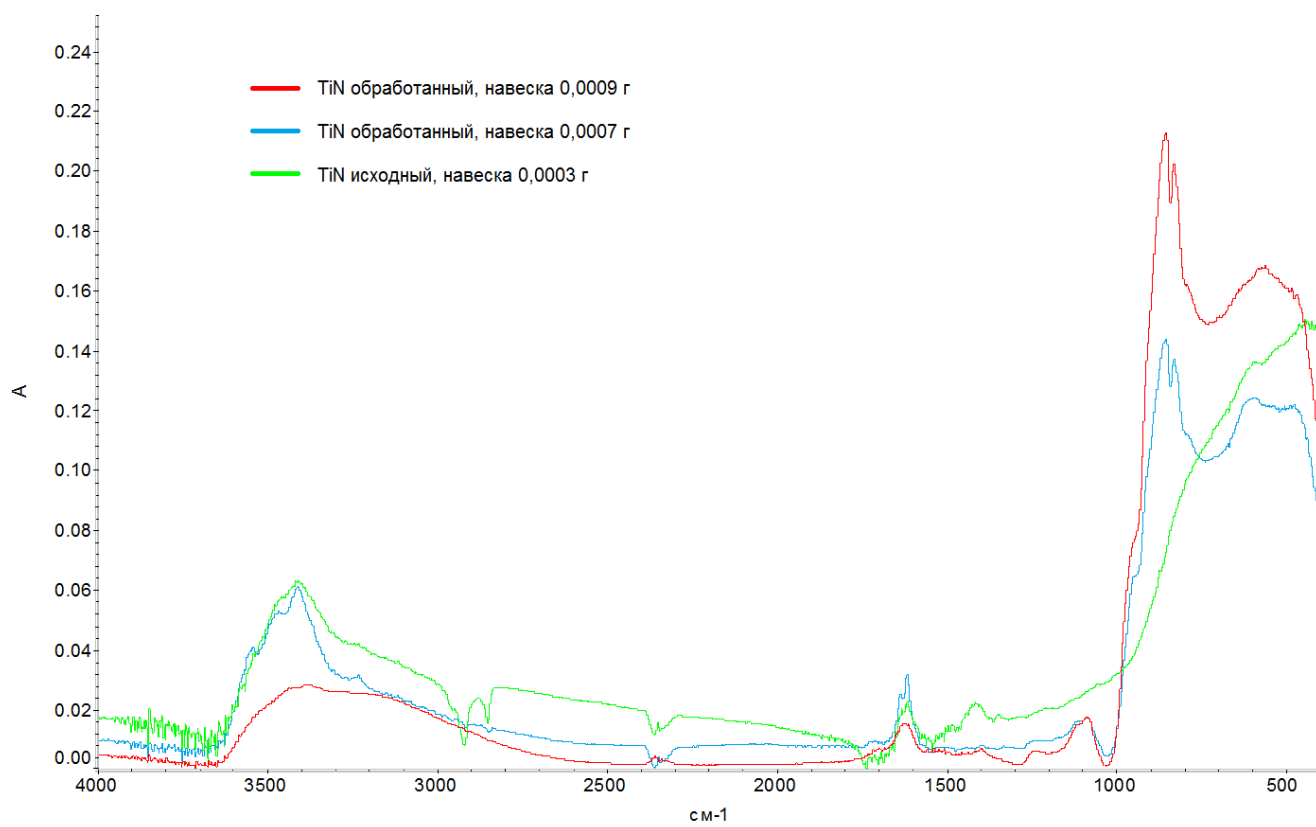


Рисунок 3.29. ИК спектры для извлечённых из электролита и исходных частиц нитрида титана.

При наложении спектров исходного и извлечённого из электролита нитрида титана (Рисунок 3.29) видно, что помимо основного вещества в пробе извлечённых из электролита частиц нитрида титана присутствуют продукты его

взаимодействия. Пики в области 4000 - 2000 см^{-1} фоновые. Пики ниже 1700 см^{-1} соответствуют основному веществу.

3.1.4.5 Фотометрический анализ электролитов

Ввиду газообразной природы некоторых продуктов окисления дисперсных фаз для оценки устойчивости частиц в электролите был также проведён выходной аналитический контроль использованных растворов по концентрации соединений ионов Cr^{3+} . Результаты анализа не выявили отклонений более 13,6% по содержанию соединений Cr^{3+} в электролитах, содержащих дисперсные фазы, что лишь несколько превышает значение ошибки измерения при определении фотометрическим методом анализа. Наибольшее (указанное) отклонение характерно для электролита с частицами TiN , соответствующее окислению, около 40,5 % масс. фазы, что согласуется с данными РФЭС и ИК исследований.

Для частиц вюрцитоподобного нитрида бора отклонение концентрации Cr^{3+} не выявлено, что свидетельствует в пользу устойчивости данной фазы в электролитах на основе Cr(VI) . Для частиц WC и детонационных алмазов отклонение составило 0,76% и 2,7%, что соответствует окислению 1,69% масс. и 3,57% масс. частиц дисперсной фазы за продолжительный (36,8 $\text{кА}\cdot\text{ч/л}$) период работы электролитов.

3.1.5 Исследование степени гидрофильности дисперсных фаз

Для оценки степени гидрофильности было произведено измерение краевого угла смачивания дистиллированной водой на спрессованных образцах частиц дисперсных фаз в исходном состоянии и после их извлечения из электролита. Результаты измерения приведены в Таблице 3.3.

Ввиду невозможности снижения пористости образцов термическими методами из-за возможного разрушения функциональных групп, приобретённых частицами во время их нахождения в электролите, данный фактор оказывал определённое влияние на результаты измерения. Для минимизации такого

влияния, измерения значения угла смачивания производились после насыщения пор образцов исследуемой средой.

Таблица 3.3.

Значения краевого угла смачивания дистиллированной водой на поверхности спрессованных частиц дисперсных фаз

| Тип дисперсной фазы | Угол смачивания θ , град | |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | Частицы в исходном состоянии | Частицы, извлечённые из электролита |
| BN | → 0 (растекание капли) | 33° |
| Детонационный алмаз | → 0 (растекание капли) | → 0 (растекание капли) |
| TiN | → 0 (растекание капли) | 38,5° |
| WC | → 0 (растекание капли) | 33° |

Приведённые данные показывают, что все типы частиц в изначальном состоянии имеют гидрофильную поверхность. После нахождения в электролите степень гидрофильности всех типов дисперсных фаз, кроме детонационных алмазов, несколько снижается, однако не меняя при этом типа систем. Вероятно, данный эффект связан с некоторой химической модификацией поверхности частиц дисперсной фазы, рассмотренной в разделе 3.1.4.

С одной стороны, данные свойства частиц может затруднять включение частиц в металлический осадок. Принято считать, что вновь образуемая поверхность металлического осадка обладает гидрофобными свойствами. Даже при достижении максимального приближения частиц к поверхности электрода за счёт массопереноса между ними все равно будет оставаться прослойка из адсорбированных ионов и молекул воды, на устранение которой потребуется затратить дополнительную внешнюю работу.

С другой стороны, известно, что прикатодная плёнка в электролитах на основе Cr (VI) также имеет гидрофильные свойства. Ввиду данного средства включение частиц в плёнку и их дальнейшее участие в приэлектродном процессе может быть облегчено.

3.2. Осаждение КЭП из электролитов на основе Cr (VI) с частицами различной природы

3.2.1 Влияние выбранного гидродинамического режима электролита

Гидродинамический режим работы электролита, по мнению многих авторов [68, 69, 80, 96, 108, 117 и др.], является одним из ключевых факторов, влияющих на процесс соосаждения частиц дисперсной фазы с металлическим покрытием. Для хромирования на основе Cr (VI) данный параметр оказывает влияние и на свойства осадков, получаемых из электролитов без дисперсных фаз, так как изменения в гидродинамике приводят к изменению состояния приэлектродной плёнки, определяющей качество хромового покрытия.

На практике перемешивание электролита хромирования применяется нечасто, ввиду технических сложностей и высоких требований к применяемым материалам. Однако перемешивание оказывает ускоряющее действие на процесс хромирования, но лишь при умеренной его интенсивности. При достижении критической скорости потока процесс замедляется. Помимо этого, существуют сведения о полном прекращении процесса осаждения металлического хрома при крайне высоких скоростях потока электролита, по-видимому, вызванное полным срывом плёнки с поверхности электрода.

С другой стороны, высокая ионная сила раствора хромирования приводит к агрегативной неустойчивости дисперсной системы при добавлении частиц, что вынуждает применять интенсивное перемешивание для поддержания суспензии во взвешенном состоянии. Условия, удовлетворяющие данному требованию для всех типов рассмотренных дисперсных фаз в цилиндрической ячейке объёмом 0,15 литра, достигаются при скорости вращения магнитной мешалки 1600 об/мин и выше. Таким образом, необходимо было выяснить, как выбранный гидродинамический режим электролиза влияет на ход протекания процесса и свойства получаемых покрытий в электролите без частиц дисперсной фазы.

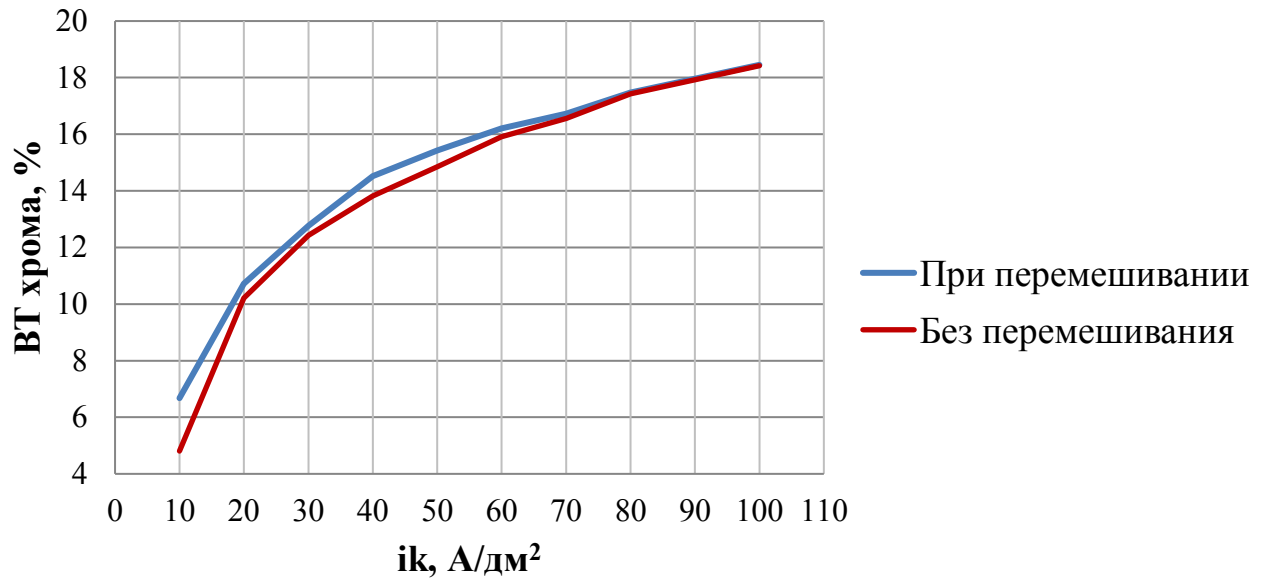


Рисунок 3.30. Влияние выбранного режима перемешивания на зависимость ВТ хрома от плотности тока.

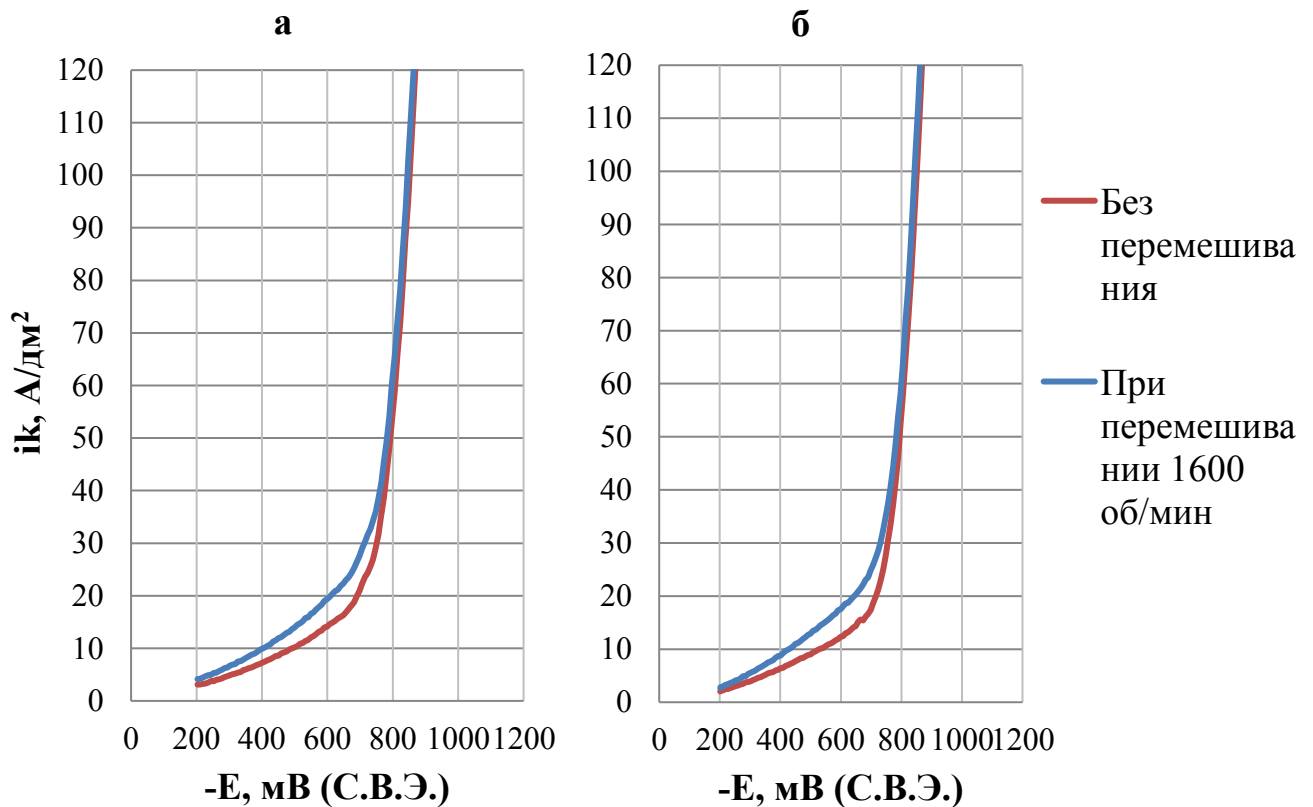


Рисунок 3.31. Влияние перемешивания на ход потенциодинамических вольтамперных кривых в катодном (а) и анодном (б) направлении при $t=55^{\circ}\text{C}$ и скорости развёрстки потенциала 10 мВ/с.

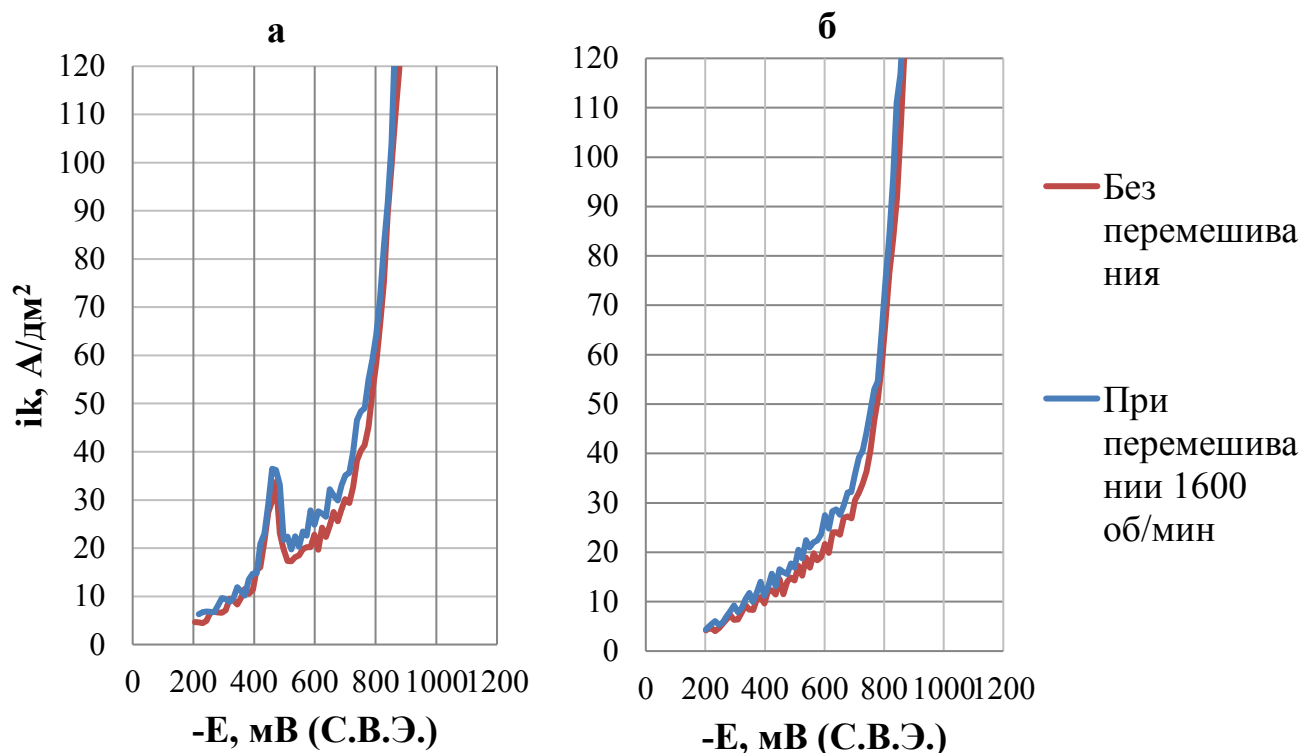


Рисунок 3.32. Влияние перемешивания на ход потенциодинамических вольтамперных кривых в катодном (а) и анодном (б) направлении при $t=55^{\circ}\text{C}$ и скорости развёртки потенциала 250 мВ/с.

На Рисунке 3.31. и Рисунке 3.32. показано влияние выбранного режима перемешивания на ход поляризационных кривых. Можно отметить, что при наличии перемешивания наблюдается смещение поляризационной кривой в область менее отрицательных потенциалов в области плотностей тока, соответствующих неполному восстановлению хрома, выделению водорода и началу участка выделения металлического хрома. Данное явление может быть вызвано некоторым снижением толщины и, соответственно, электрического сопротивления приэлектродной плёнки при воздействии на неё потока электролита. В пользу данного утверждения говорит и тот факт, что пик активации, фиксируемый при высоких скоростях развёртки потенциала на прямом ходе поляризационной кривой (Рисунок 3.32. а), при перемешивании имеет большую интенсивность, чем в стационарном электролите.

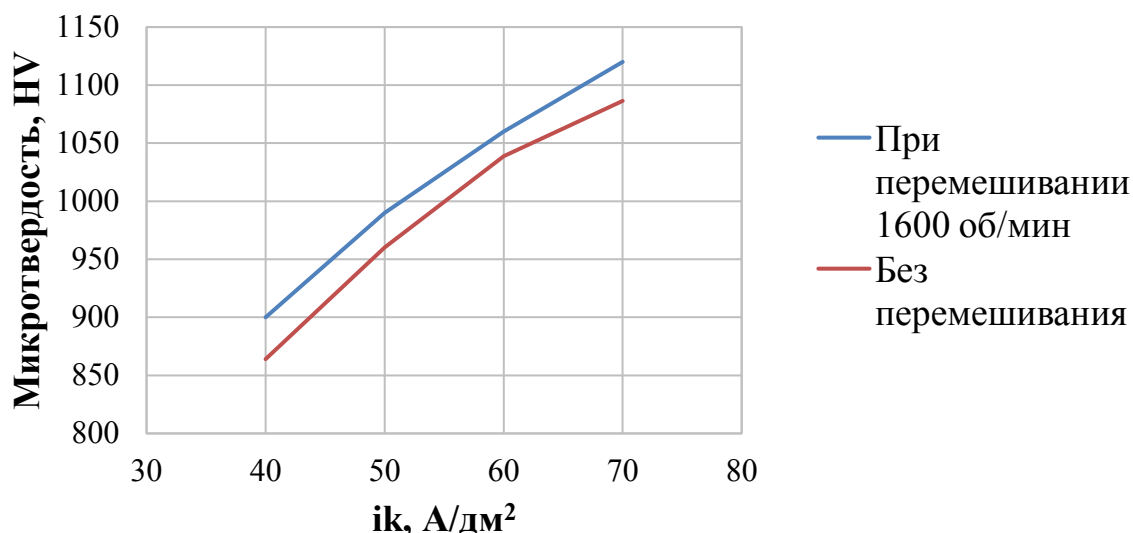


Рисунок 3.33. Влияние перемешивания на зависимость микротвёрдости получаемых покрытий от плотности тока.

Наличие перемешивания оказывает некоторое положительное влияние и на микротвёрдость хромовых покрытий. Рассматривая представленную на Рисунке 3.33. зависимость можно отметить, что получаемые при перемешивании электролита покрытия имеют на 4% большую микротвёрдость по отношению к покрытиям, получаемым из стационарных электролитов.

3.2.2 Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход суммарных катодных поляризационных кривых

На ход потенциодинамических поляризационных кривых в электролите хромирования оказывает влияние совокупность химических и электрохимических реакций, происходящих в прикатодном слое. В первую очередь это относится к процессам активации и пассивации поверхности в ходе вольтамперных измерений. В горячих (55°C) растворах пик активации поверхности катода в отсутствие частиц дисперсной фазы наблюдается лишь на катодном ходе вольтамперных кривых при проведении измерений с высокой скоростью развёртки потенциала (250 мВ/с). При снятии поляризационных кривых с более низкой скоростью плотная прикатодная плёнка формируется уже при менее отрицательных потенциалах, и ярко выраженной активации поверхности не происходит.

В процессе формирования композиционных покрытий на основе хромовой матрицы дисперсные частицы включаются в состав прикатодной плёнки, что влияет на её характеристики, а, следовательно, и на процесс электроосаждения хрома, что может быть обнаружено при анализе поляризационных кривых. По этой причине представлялось рациональным получить вольтамперные характеристики в потенциодинамическом режиме (катодный и анодный ход) с различными скоростями развёртки потенциала в электролитах хромирования, содержащих частицы дисперсной фазы различной природы.

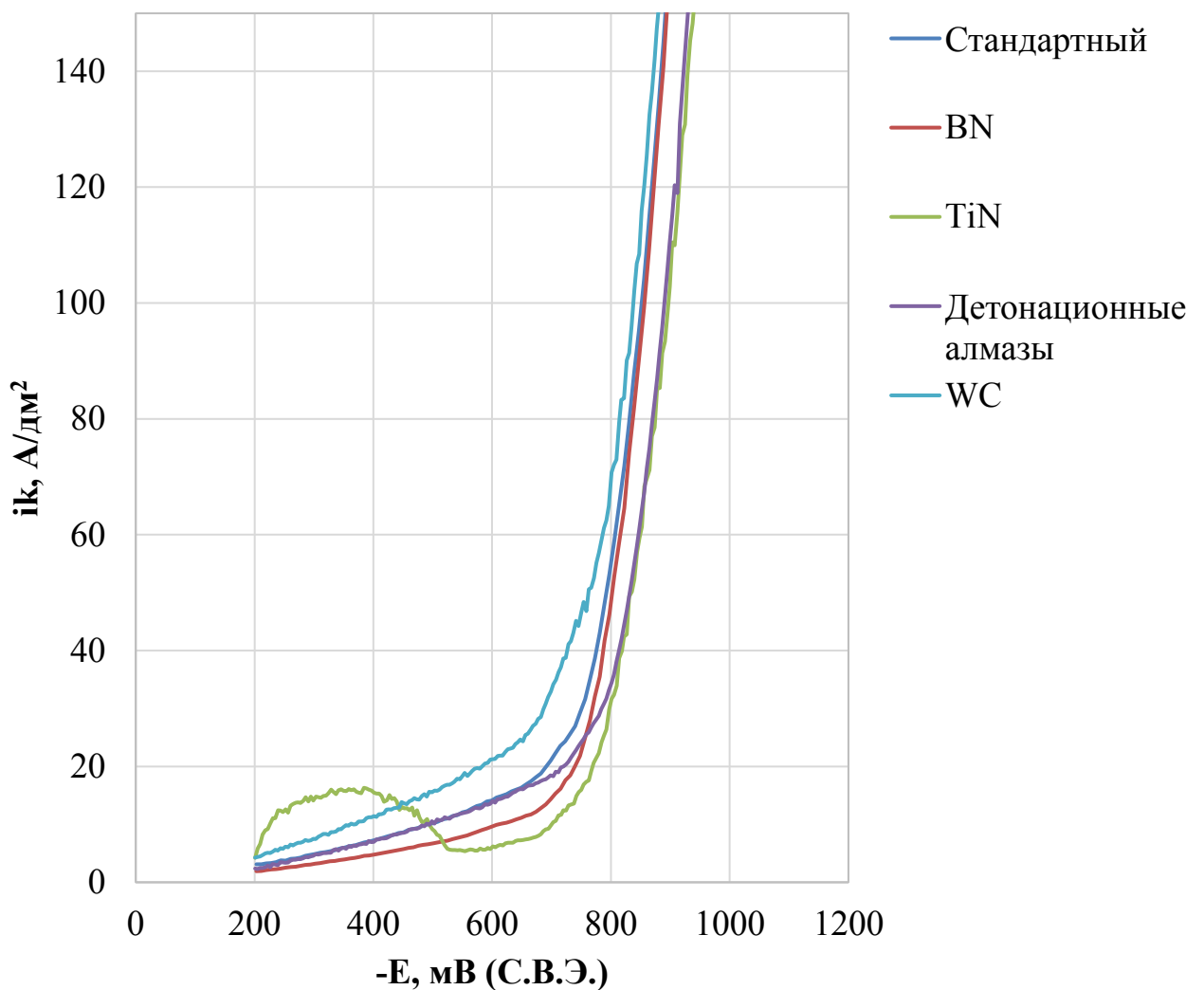


Рисунок 3.34. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход потенциодинамических вольтамперных кривых в катодном направлении при $t=55^{\circ}\text{C}$ и скорости развёртки потенциала 10 мВ/с.

Электропроводные частицы, закрепляясь на поверхности и входя в электрический контакт с катодом, сами выступают как микрокатоды, на которых протекают электрохимические процессы и, в частности, электрокристаллизация металла. В противоположность, действие неэлектропроводных частиц в основном сводится к блокировке и экранированию части рабочей поверхности катода. Кроме того, входя в прикатодную область, неэлектропроводные дисперсные частицы воздействуют на физико-механические свойства прикатодной плёнки, что оказывает влияние на процесс электроосаждения композиционных покрытий.

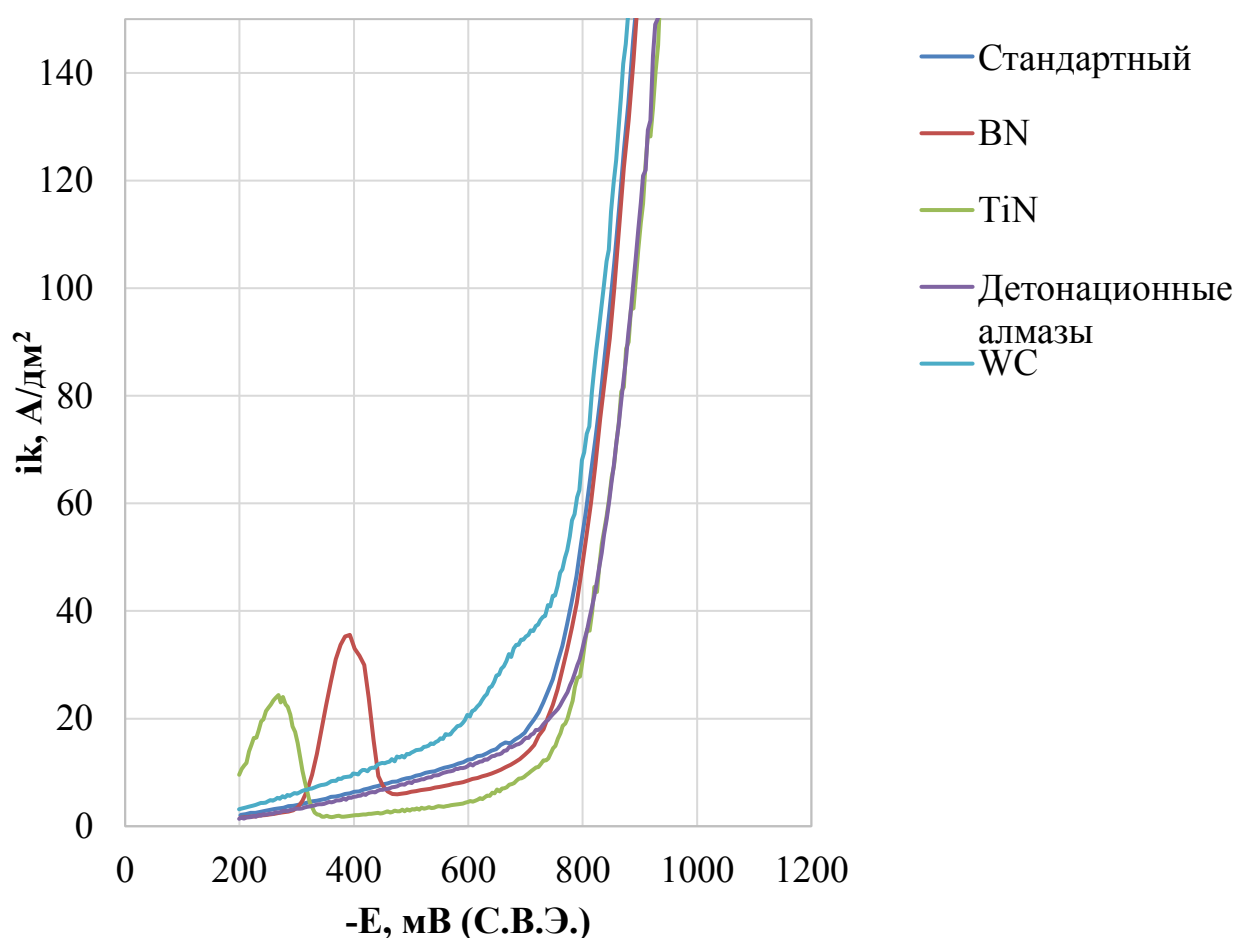


Рисунок 3.35. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход потенциодинамических вольтамперных кривых в анодном направлении при $t=55^{\circ}\text{C}$ и скорости развёрстки потенциала 10 мВ/с.

При добавлении частиц электропроводной дисперсной фазы субмикронных размеров происходит смещение потенциалов осаждения хрома в направлении

менее отрицательных значений, и возрастает значение тока, соответствующего пику активации электрода на катодном ходе потенциодинамической поляризационной кривой ($v = 250$ мВ/с)

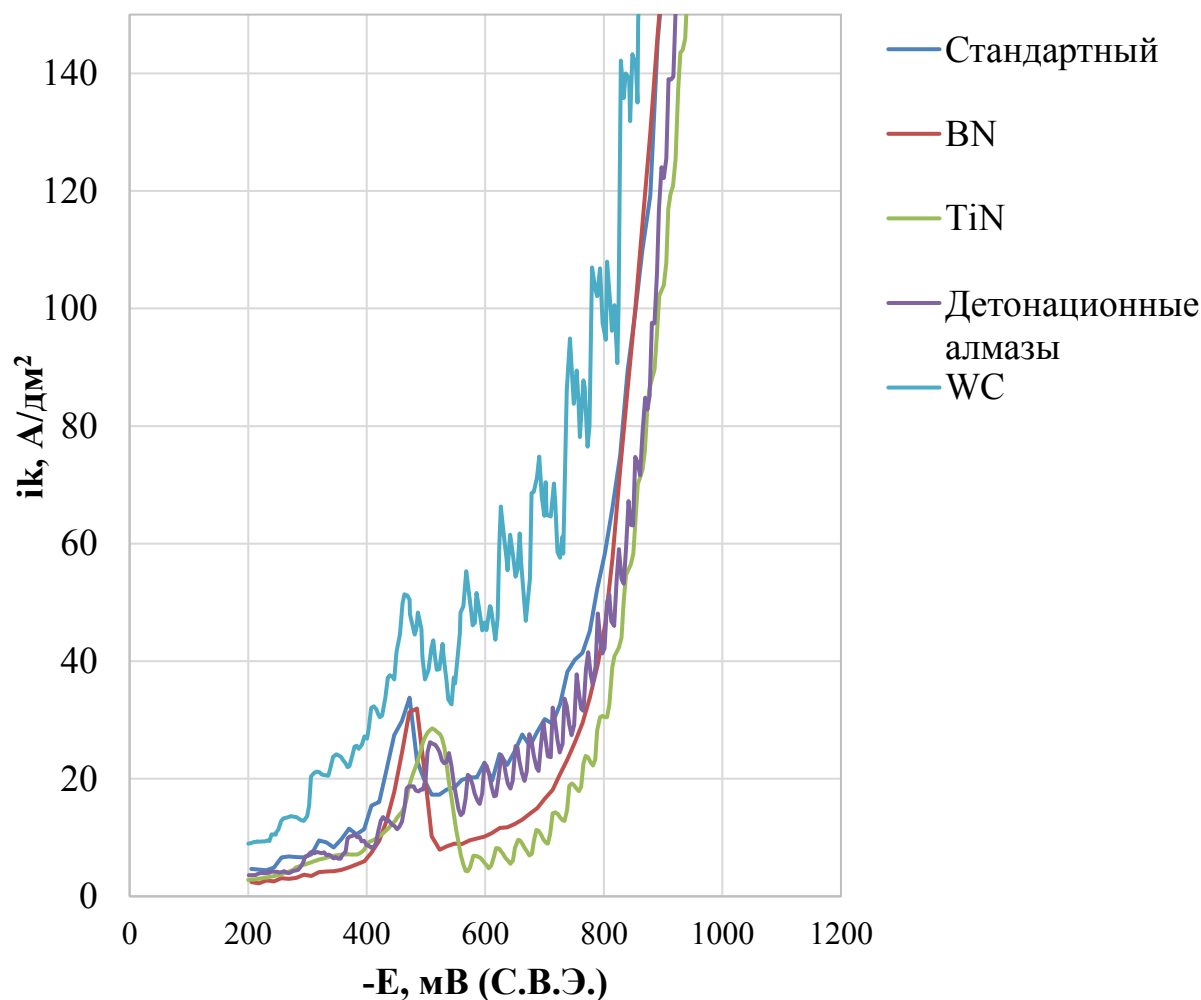


Рисунок 3.36. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход потенциодинамических вольтамперных кривых в катодном направлении при $t=55^{\circ}\text{C}$ и скорости развёртки потенциала 250 мВ/с.

Такое явление возможно в случае изменения истинной площади поверхности и может возникать при электрическом контакте таких частиц с поверхностью катода. Это приводит к увеличению истинной площади поверхности катода и, соответственно к уменьшению истинной плотности тока осаждения покрытия. Действительно, вследствие обсуждаемого эффекта выход по току хрома снижается.

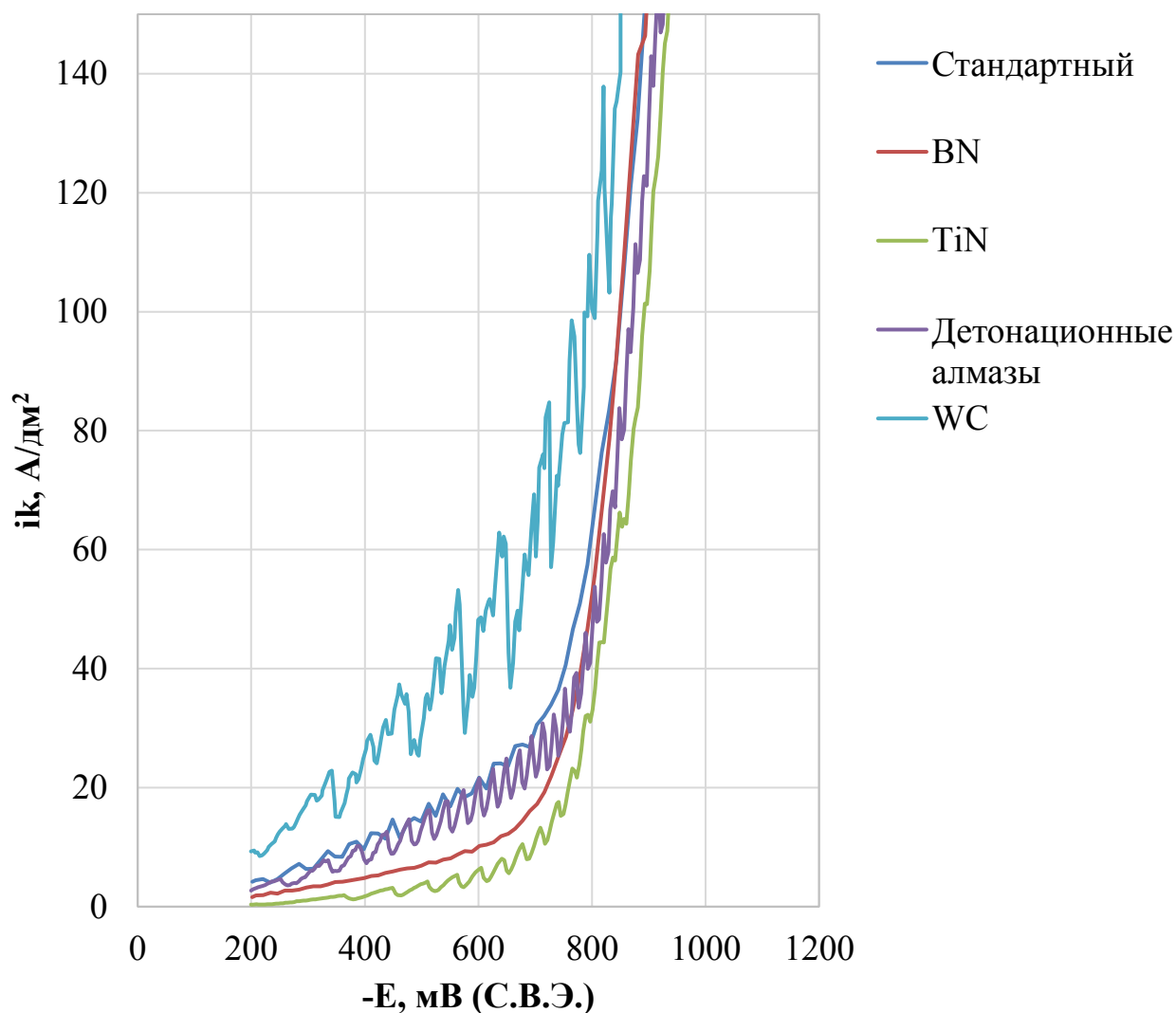


Рисунок 3.37. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход потенциодинамических вольтамперных кривых в анодном направлении при скорости развёртки потенциала 250 мВ/с.

В пользу предположения об увеличении истинной площади поверхности катода свидетельствуют и результаты потенциостатических измерений (Рисунок 3.38.): в области потенциалов формирования КЭП присутствие субмикронных электропроводных частиц приводит к увеличению катодных токов, протекающих через электрод, что может быть вызвано возрастанием истинной площади поверхности катода.

Неэлектропроводные частицы субмикронных размеров оказывают противоположное влияние на ход поляризационных кривых: потенциалы

образования КЭП несколько смещаются в область более отрицательных потенциалов в области осаждения металла. Это вызвано экранированием части активной поверхности катода неэлектропроводными частицами.

Сказанное справедливо для частиц, размеры которых составляют десятые доли микрона. Закономерности, полученные для более крупных частиц, отличаются от описанных выше. В случае электропроводных частиц микронных размеров, обладающих, как правило, сложной геометрической формой, очень важна возможность обеспечения электрического контакта такой частицы с поверхностью катода. Поверхностное окисление фазы TiN с образованием неэлектропроводного оксида титана препятствует возникновению надёжного контакта. При этом электрохимические реакции на поверхности частиц TiN не происходят, а сама частица выступает лишь в качестве экрана, закрывающего часть рабочей поверхности катода.

При введении в раствор как частиц вюрцитоподобного нитрида бора (неэлектропроводных), так и частиц нитрида титана (электропроводных с поверхностным неэлектропроводным слоем) наблюдалось смещение экспериментальных вольтамперных кривых в область более отрицательных потенциалов. Это свидетельствовало о торможении катодных реакций, происходящем в том случае, когда часть рабочей поверхности экранирована. Однако в отличие от субмикронной неэлектропроводной фазы смещение происходило во всей рассматриваемой области потенциалов. По-видимому, крупные частицы дисперсной фазы в условиях интенсивного гидродинамического режима нарушают сплошность катодной плёнки. Это снижает скорость электрокристаллизации хрома, а подводимое электричество в большей мере тратится на «регенерацию» прикатодной плёнки.

Нарушение сплошности прикатодной плёнки подтверждается данными вольтамперметрических измерений. Как для вюрцитоподобного нитрида бора, так и нитрида титана наблюдается пик активации на анодном ходе потенциодинамических поляризационных кривых. Потенциалы, соответствующие

максимуму пика активации, составляют $-0,4$ В и $-0,3$ В для вюрцитоподобного BN и TiN соответственно (здесь и далее значения потенциала приведены относительно С.В.Э.). Это свидетельствует о гидромеханическом воздействии крупных частиц дисперсной фазы на прикатодную плёнку при введении их в электролит, которое хорошо заметно в условиях, когда плёнка имеет наименьшую толщину.

Измеренные в потенциостатических условиях зависимости силы тока, протекающего через систему, от времени электролиза также свидетельствует в пользу экранирующего действия большинства типов частиц. Так, увеличение токов наблюдалось только в электролите, содержащем электропроводные частицы WC субмикронного размера, тогда как во всех остальных случаях происходило снижение скорости электрохимической реакции.

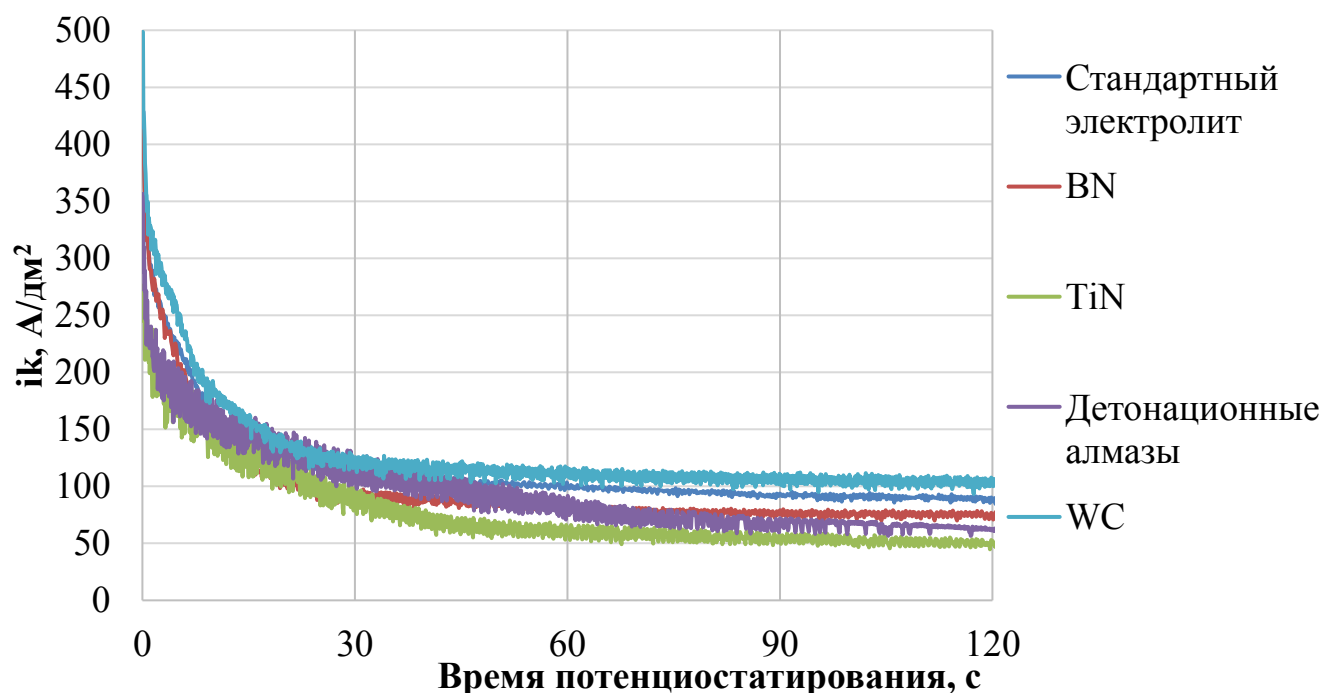


Рисунок 3.38. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на ход потенциостатических катодных поляризационных кривых при $E = -835$ мВ (относительно С.В.Э.) и $t=55^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на выход по току хрома и состав получаемых покрытий

Низкий выход по току хрома в электролитах на основе Cr (VI) является известным фактом и обусловлен сложным многостадийным процессом электровосстановления хромовой кислоты или продуктов её неполного восстановления до металлического осадка. Введение частиц дисперсных фаз приводит к снижению выхода по току хрома, ввиду изменения истинной площади поверхности электрода. На Рисунке 3.39. приведены зависимости ВТ для композиционных покрытий. Наибольшее негативное влияние оказывают субмикронные частицы электропроводной фазы за счёт увеличения при их контакте с катодом его $S_{\text{ист}}$ и соответствующего снижения истинной плотности тока. Отсутствие глубокого поверхностного окисления этих частиц способствует данному явлению и включению дисперсной фазы в покрытие. Массовое содержание WC в осадке достигает 3,5 %_{масс.}

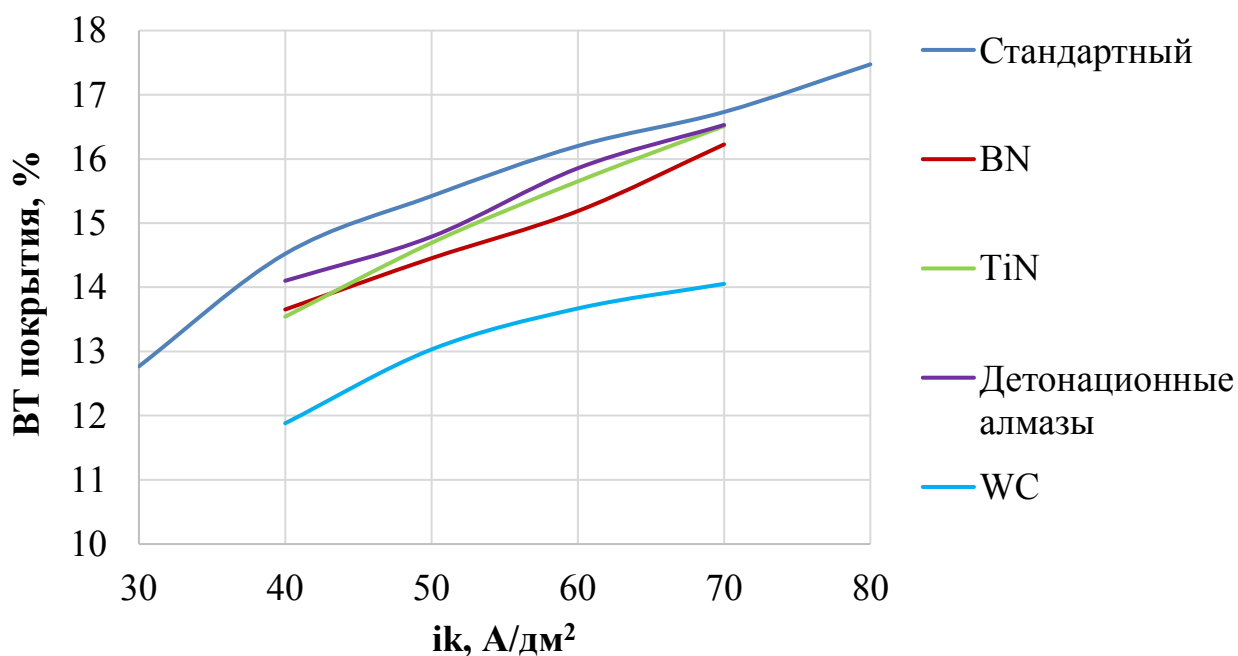


Рисунок 3.39. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на зависимость выхода по току покрытия от плотности тока.

Частицы неэлектропроводных фаз $\text{BN}_{\text{вырц}}$ и детонационных алмазов также вызывают снижение выхода по току, однако значительно менее выраженное, особенно для субмикронных частиц алмазов. Помимо экранирующего эффекта таких частиц, их наличие в перемешиваемом электролите можно рассматривать с точки зрения гидромеханического воздействия на приэлектродную плёнку. В этом случае количество электричества, которое в отсутствие частиц затрачивается на выделение металла, может быть предпочтительно использовано системой на возобновление структуры и толщины плёнки (реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и сопряжённых с ней). Включение таких частиц в покрытие, по-видимому, обусловлено их присутствием в прикатодной плёнке и механическим захватом растущим хромовым осадком. Массовое и объёмное содержание таких частиц в покрытии невелико и не превышает $0,6\%_{\text{масс}}$ или $1,5\%_{\text{об}}$. Однако, ввиду меньшей молярной массы детонационных алмазов, количество включённых в покрытие структурных элементов оказывается значительно выше ввиду их меньших размеров и плотности.

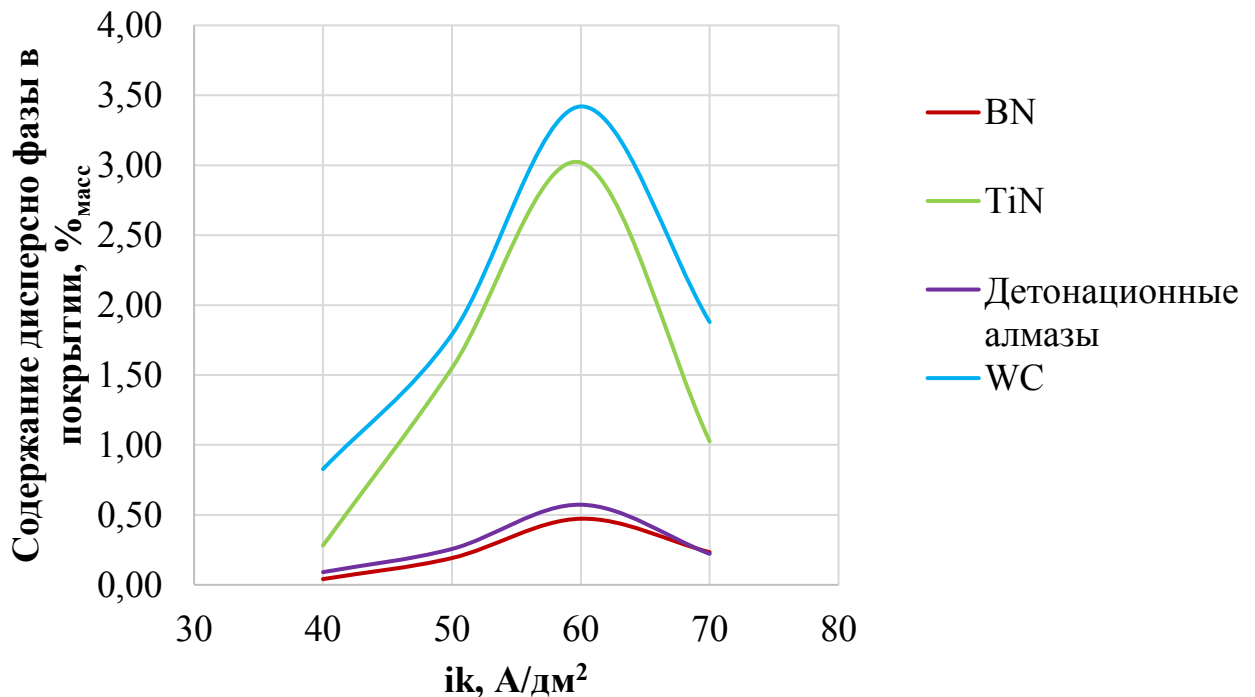


Рисунок 3.40. Массовое содержание дисперсных фаз в покрытии.

Поведение изначально электропроводных крупных частиц TiN является наиболее интересным ввиду глубокого окисления их поверхности в электролите, как это показано в разделе 3.1.4. Их присутствие в электролите оказывает схожее воздействие на неэлектропроводным частицам $\text{VN}_{\text{ворц}}$. Однако, поскольку толщина неэлектропроводного окисленного слоя TiO_2 все же невелика по отношению к размерам частиц, возможны эффекты электрического пробоя оксидного слоя при контакте с катодом. Вероятно, именно поэтому массовое содержание таких частиц в покрытии значительно выше, чем неэлектропроводных, и приближается по значению к соответствующим величинам для электропроводных частиц WC. Объёмное содержание фазы TiN и количество структурных элементов, включённых в покрытие, оказывается значительно выше, чем WC, так как гидродинамическая подвижность нитрида титана значительно больше, ввиду разности плотности материалов.

После исключения массового содержания дисперсных фаз (Рисунок 3.41.) можно отметить, что влияние частиц микронного размера на ВТ хрома оказывается аналогичным. Этот факт, принимая во внимание наличие на поверхности TiN окисленного слоя, можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу гидромеханического влияния крупных частиц на процесс осаждения КЭП.

Также для всех типов частиц наблюдаются наибольшие концентрации дисперсной фазы в покрытии при плотности тока приблизительно $60\text{A}/\text{дм}^2$. Вероятно, при данной плотности тока достигается наиболее оптимальное соотношение между толщиной прикатодной плёнки, барьерным действием выделяемого водорода и гидродинамическим режимом движения дисперсной фазы в электролите с точки зрения включения частиц в покрытие.

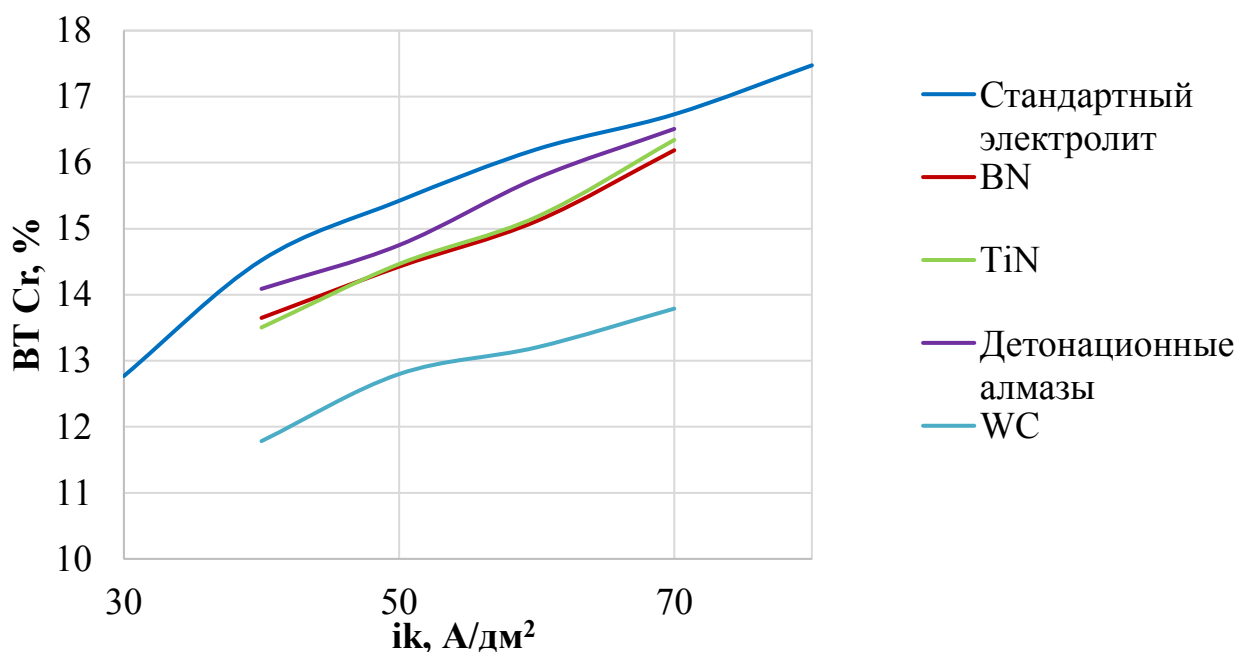


Рисунок 3.41. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на зависимость выхода по току хрома от плотности тока.

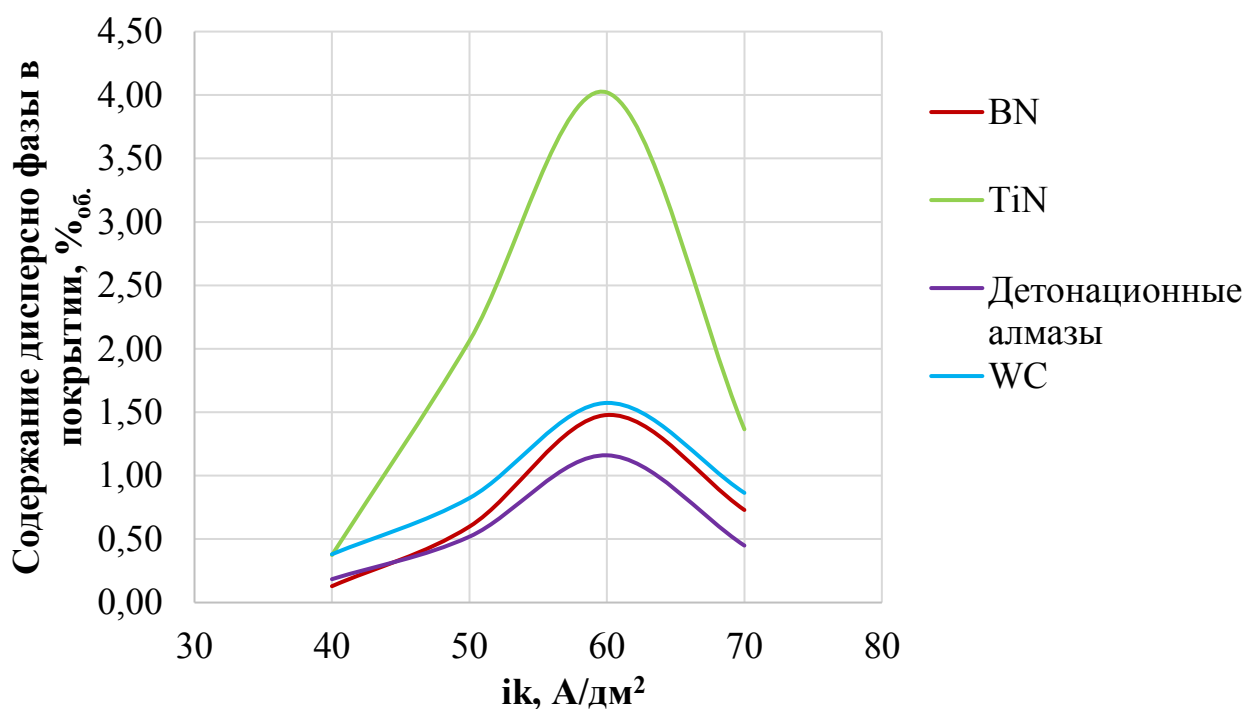


Рисунок 3.42. Объёмное содержание дисперсных фаз в покрытии.

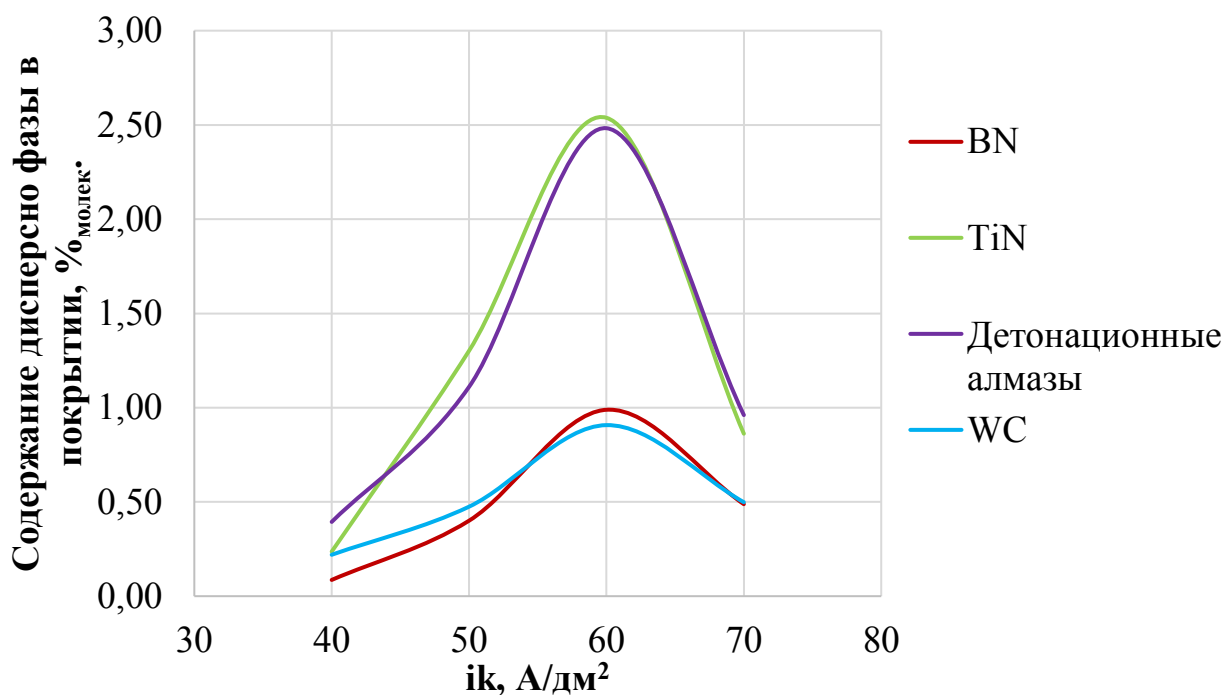


Рисунок 3.43. Количественное содержание дисперсных фаз в покрытии.

3.3. Морфология и объёмная структура получаемых покрытий

Морфология хромовых покрытий, получаемых из электролитов на основе Cr (VI), наряду с их высокой микротвёрдостью оказывает значительное влияние на дальнейшие функциональные свойства покрываемых поверхностей. Гладкая, мелкокристаллическая структура хрома обеспечивает высокие триботехнические характеристики получаемого покрытия. Помимо этого, микротрещины заполняются смазкой и обеспечивают снижение коэффициента трения таких покрытий. В этой связи представляло значительный интерес рассмотреть свойства поверхности и объёмную структуру (как потенциальную поверхность контакта в ходе износа покрытия) композиционных хромовых покрытий.

Все покрытия, получаемые из исследуемых электролитов, имели внешний вид, соответствующий качественному покрытию из стандартного электролита хромирования. Незначительное снижение блеска наблюдалось только для покрытий, содержащих электропроводные частицы TiN и WC, более выраженное для последнего.



Рисунок 3.44. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при $i_k=60\text{А/дм}^2$ и $t=55^\circ\text{С}$ (увеличение в 400 раз).

Наличие в электролите частиц микронного размера обеспечивает общее сглаживание кристаллической структуры покрытия и снижение количества сфероидных образований. Данный эффект более выражен для неэлектропроводной фазы $\text{BN}_{\text{вюрц}}$ (Рисунок 3.45). Поверхность покрытий, полученных из электролитов с добавлением TiN (Рисунок 3.46), имеет визуально большую шероховатость, чем покрытия с добавлением $\text{BN}_{\text{вюрц}}$, однако все же значительно меньшую, чем покрытия из стандартного электролита.

На поверхности получаемых образцов можно обнаружить включения отдельных частиц и даже их крупных агломератов, которые в условиях трения могут способствовать истиранию контртела или покрытия при их отрыве. Данный вопрос будет подробнее рассмотрен в разделе 3.4.3. Интересно отметить, что на поверхности покрытий, полученных в электролитах с добавлением фазы $\text{BN}_{\text{вюрц}}$ обнаруживаются включения частиц без покрытия, в то время как на поверхности покрытий, полученных в электролитах с добавлением TiN можно обнаружить металлизированные частицы.

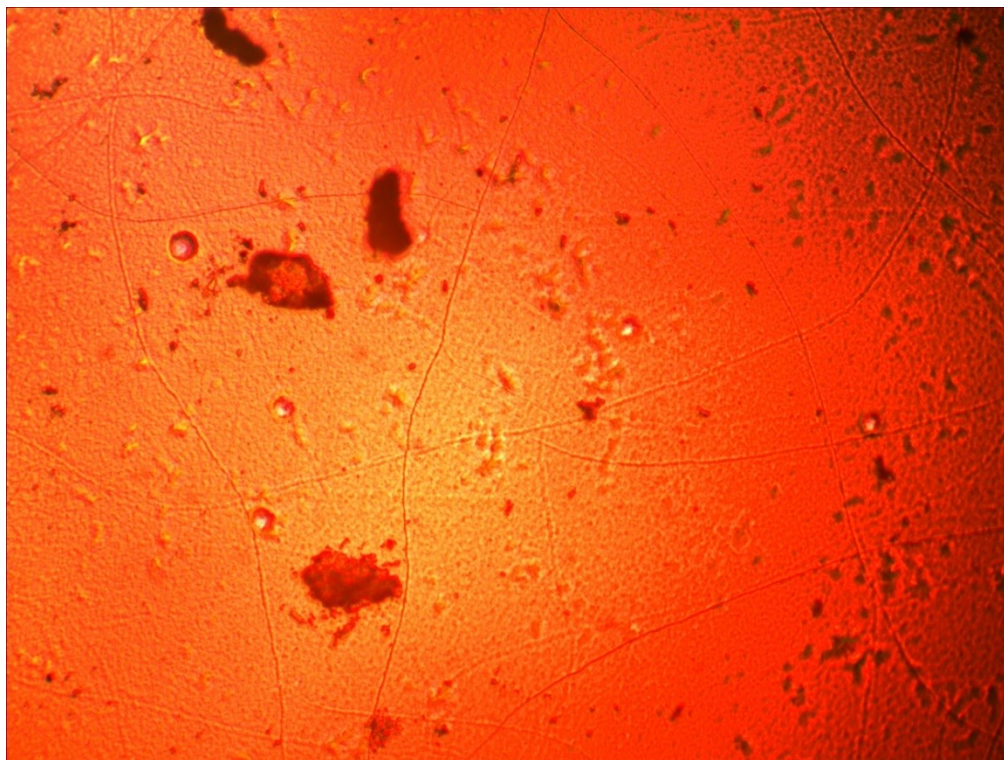


Рисунок 3.45. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением $\text{VN}_{\text{вюрц}}$ при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

Микрофотографии поперечных шлифов покрытий (Рисунок 3.48), получаемых в электролитах с добавлением TiN демонстрируют значительно большее количество включений, чем покрытия из электролита с $\text{VN}_{\text{вюрц}}$ (Рисунок 3.47).

На поверхности образцов, полученных из электролитов, содержащих дисперсные фазы микронного размера, можно отметить визуальное увеличение количества микротрещин на поверхности покрытий, что с одной стороны увеличивает маслосъемкость покрытия, но с другой свидетельствует об увеличении внутренних напряжений в осадке.

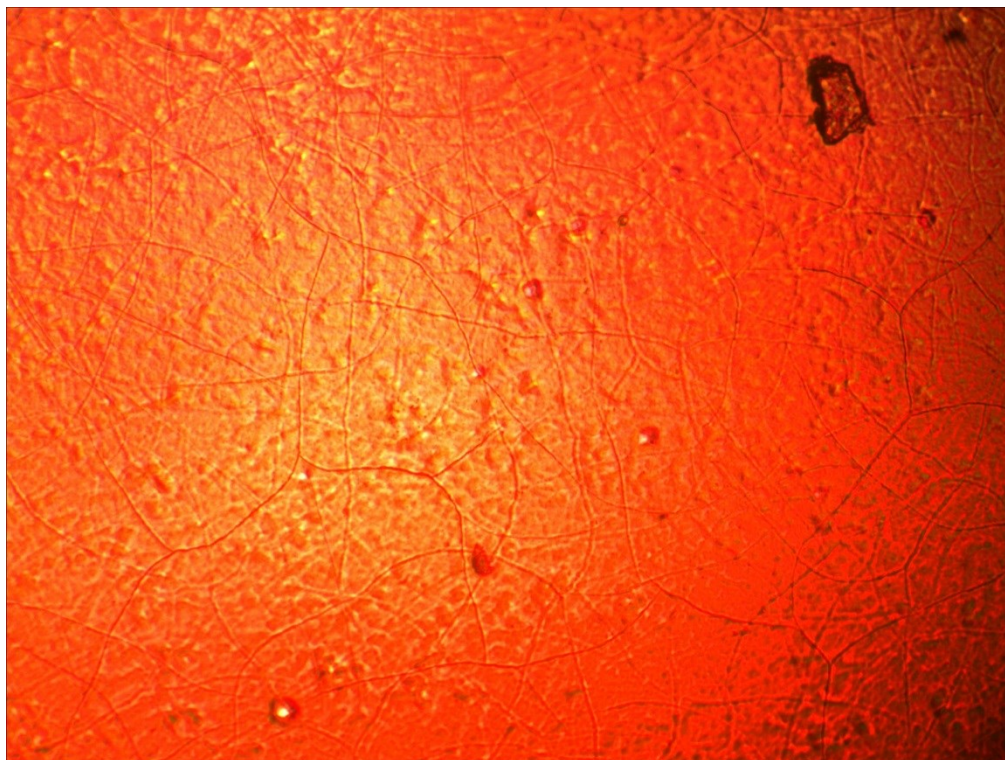


Рисунок 3.47. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

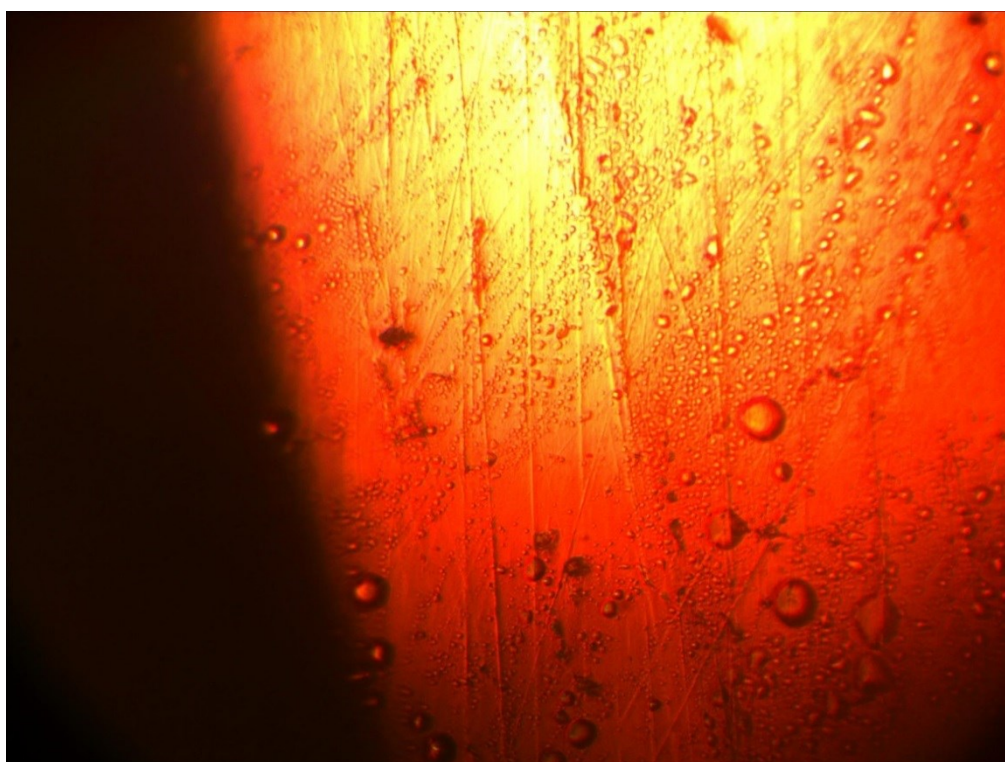


Рисунок 3.47. Микрофотография в шлиф-торец покрытия, полученного из электролита с добавлением $\text{BN}_{\text{выурц}}$ при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

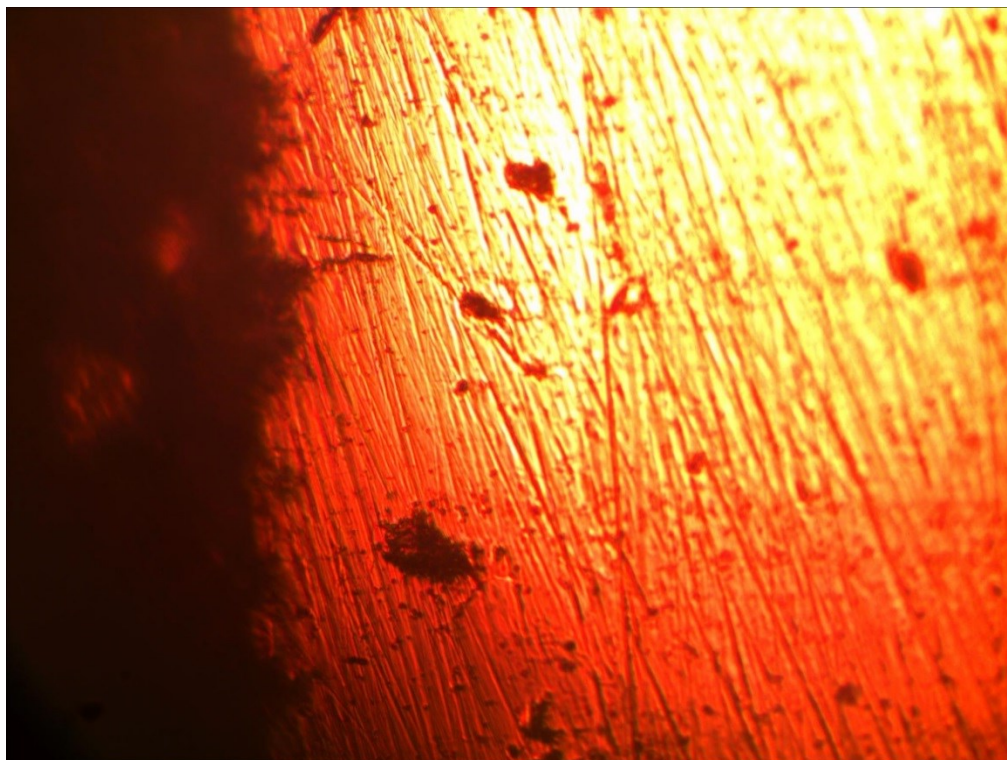


Рисунок 3.48. Микрофотография в шлиф-торец покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

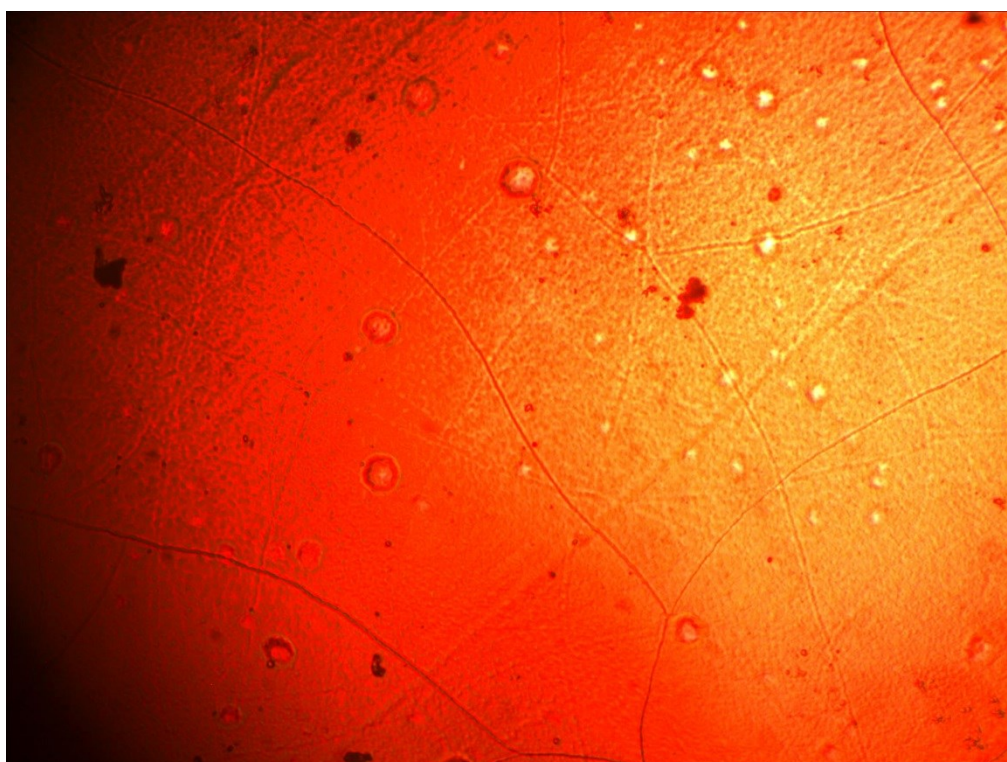


Рисунок 3.49. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением детонационных алмазов при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

Поверхность образцов, получаемых из электролита с добавлением неэлектропроводных частиц субмикронных размеров (Рисунок 3.49), также является более сглаженной и имеет более развитую трещиноватость. Включения дисперсной фазы визуально гораздо меньше, их распределение более равномерно. Аналогичная ситуация наблюдается и в объеме получаемых покрытий (Рисунок 3.50).

Принципиально другая картина наблюдается для покрытий, получаемых из электролита с добавлением субмикронной фазы WC (Рисунки 3.51 и 3.52). Можно отметить значительно более развитую морфологию с включениями частиц малых размеров; часть включений, преимущественно более мелких, оказывается металлизированной. Наблюдается полное отсутствие микротрещин, в том числе даже после анодного травления покрытия. Данный эффект, по-видимому, связан с увеличением истинной площади поверхности и, соответственно, снижению $i_{\text{ист}}$.

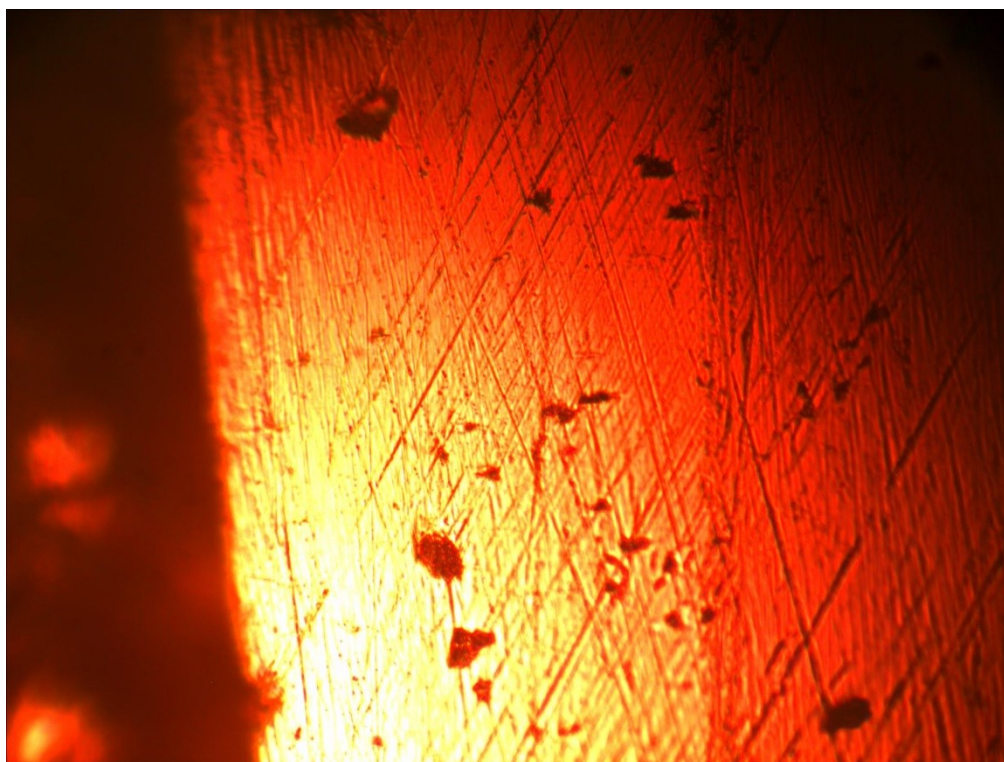


Рисунок 3.50. Микрофотография в шлиф-торец покрытия, полученного из электролита с добавлением детонационных алмазов при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

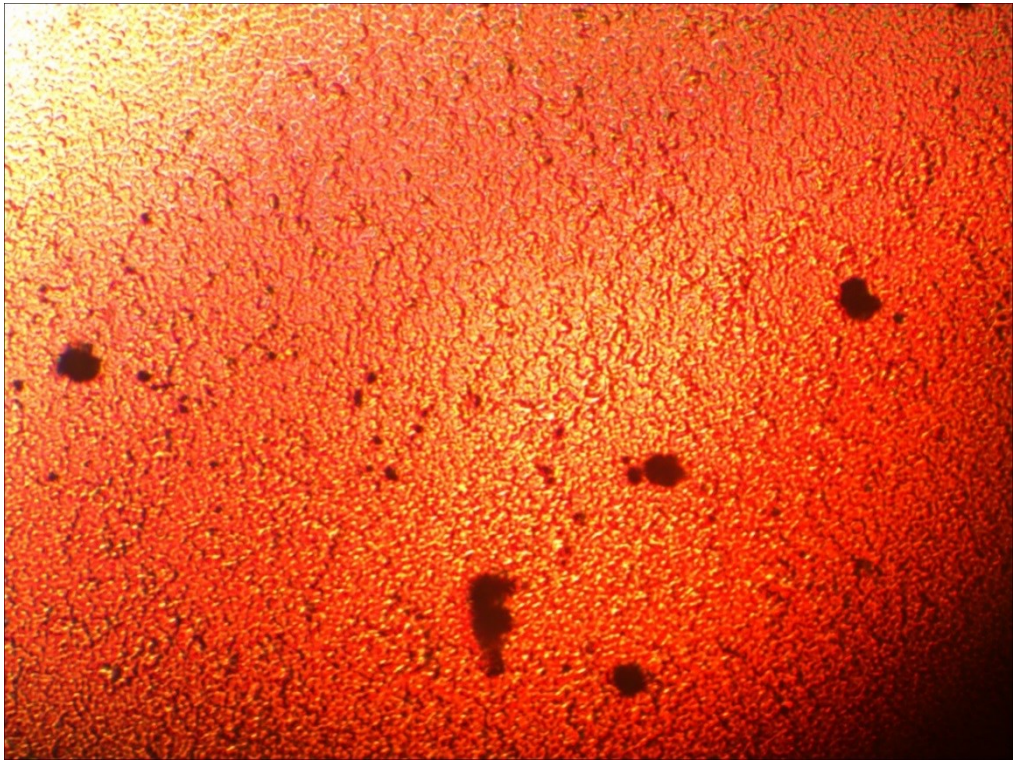


Рисунок 3.51. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением WC при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

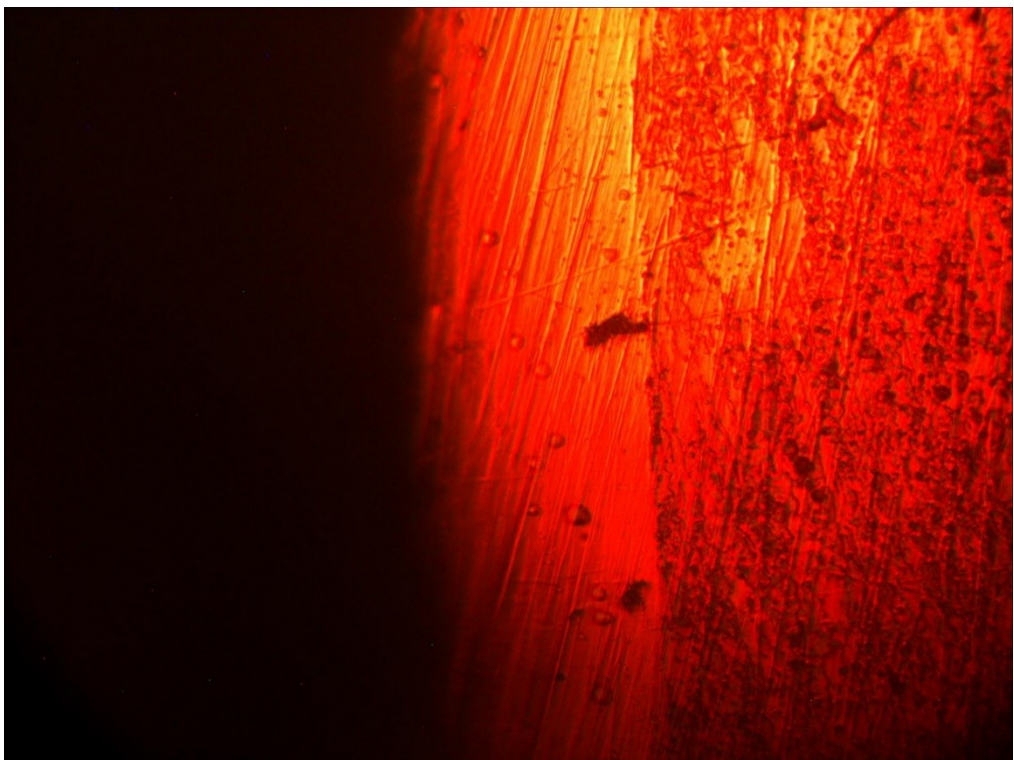


Рисунок 3.52. Микрофотография в шлиф-торец покрытия, полученного из электролита с добавлением WC при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

3.4. Физико-механические характеристики получаемых покрытий

3.4.1 Микротвёрдость получаемых покрытий

Микротвёрдость хромовых покрытий является одним из наиболее важных свойств, благодаря которому обеспечивается точность при изготовлении деталей методом прессования или при формовании порошковых материалов.

Согласно полученным экспериментальным данным, представленным в Таблице 3.4. и на Рисунке 3.53., наблюдаются изменения в микротвёрдости получаемых КЭП относительно хромовых покрытий из стандартного электролита. Так, введение частиц микронного размера значительно увеличивает микротвёрдость. Однако в отличие от неэлектропроводной фазы BN, в присутствие которой прирост микротвёрдости оказывается наибольшим при максимальном содержании дисперсной фазы в покрытии, для электропроводной фазы TiN при плотности тока, соответствующей наибольшему содержанию частиц в покрытии, наблюдается наименьший прирост HV.

Введение детонационных алмазов также увеличивает значения микротвёрдости, однако в меньшей степени, чем крупные частицы. Добавление электропроводной фазы WC снижает микротвёрдость более чем на 100 единиц во всем диапазоне исследованных плотностей тока.

Таблица 3.4.

Результаты измерения микротвёрдости получаемых покрытий

| Тип электролита | Микротвёрдость покрытий, HV, при плотности тока, А/дм ² | | | |
|------------------------|--|------|------|------|
| | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Стандартный электролит | 900 | 990 | 1060 | 1120 |
| BN | 1103 | 1235 | 1308 | 1368 |
| TiN | 1117 | 1168 | 1219 | 1343 |

| Тип электролита | Микротвёрдость покрытий, HV, при плотности тока, А/дм ² | | | |
|----------------------|--|------|------|------|
| | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Детонационные алмазы | 1090 | 1100 | 1136 | 1215 |
| WC | 796 | 886 | 953 | 996 |

Наклон и форма кривой зависимости микротвёрдости от плотности тока для электролита с добавлением дисперсной фазы соответствует аналогичной кривой для стандартного электролита, смещённой по оси абсцисс. Это также косвенно свидетельствует в пользу наличия электрокристаллизации хрома на поверхности таких частиц и, как следствие, увеличения истинной площади поверхности катода.

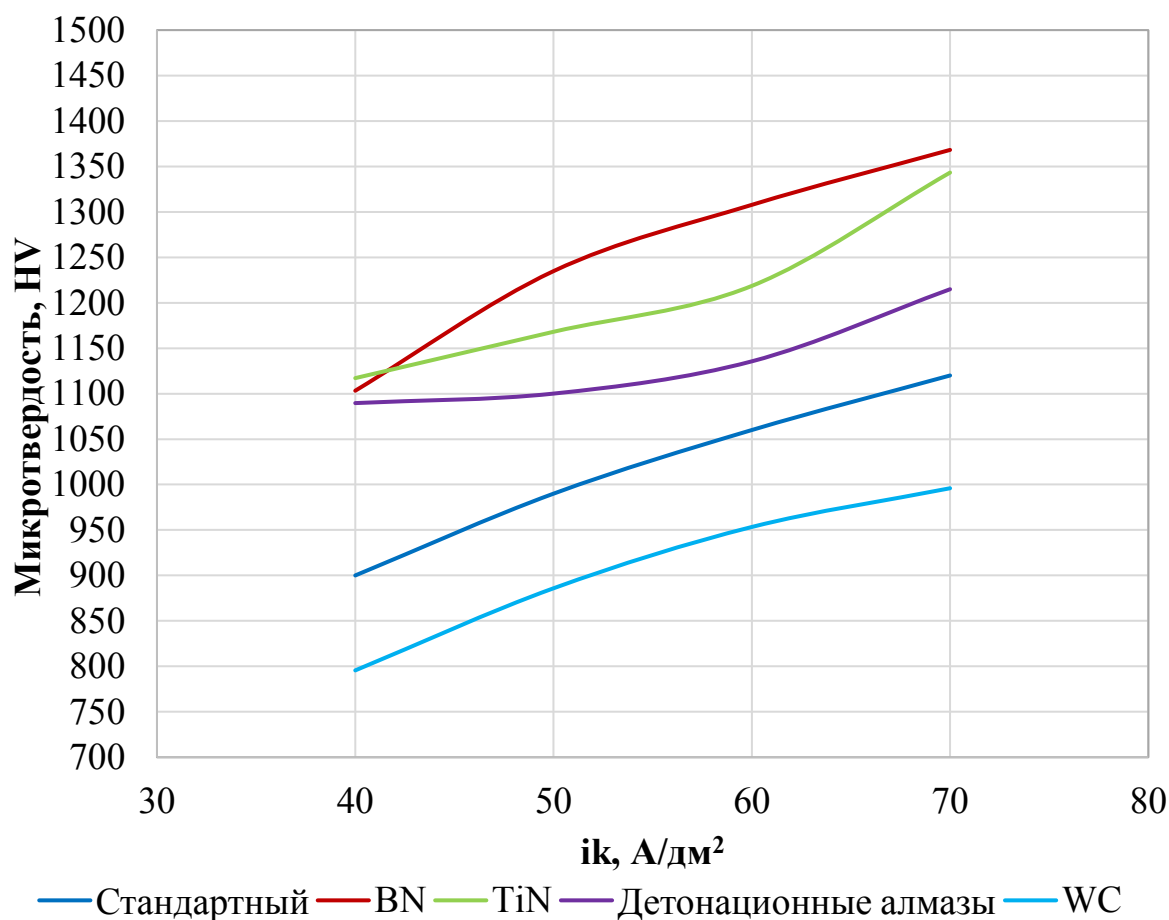


Рисунок 3.53. Зависимость микротвёрдости получаемых покрытий от плотности тока

3.4.2 Микрохрупкость получаемых покрытий

Как известно, с увеличением плотности тока при получении хромовых покрытий увеличивается и их хрупкость, что обусловлено изменением толщины (или соотношения скорости роста к скорости разряда) и сплошности прикатодной плёнки, приводящим к увеличению внутренних напряжений в осадке. Согласно современной теории электрокристаллизации хрома появление значительных внутренних напряжений в осадке обусловлено фазовым переходом хрома из гексагональной плотноупакованной решётки, образующейся в момент формирования кристаллов, в кубическую, в форме которой происходит дальнейший рост кристаллитов; объем кубической решётки, согласно литературным данным, на 6% меньше, чем гексагональной. Остаточные напряжения, которые не были сняты после образования микротрещин, можно назвать одной из важнейших причин проявления хрупкости хромовых покрытий. В силу наличия эффектов на поляризационных кривых при введении частиц, которые можно отнести к воздействию на приэлектродную плёнку, представляло интерес определить, как будет изменяться хрупкость покрытий в случае присутствия их в электролите частиц. Результаты исследования представлены на Рисунке 3.54 и в Таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Результаты измерения микрохрупкости получаемых покрытий

| Тип электролита | Микрохрупкость покрытий, средний балл, при плотности тока, А/дм ² | | | |
|----------------------|--|-----|-----|-----|
| | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Стандартный | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 |
| BN | 2,8 | 2,9 | 3,0 | 3,1 |
| TiN | 2,5 | 2,7 | 2,7 | 2,9 |
| Детонационные алмазы | 2,3 | 2,5 | 2,6 | 2,7 |
| WC | 2,0 | 2,0 | 2,1 | 2,2 |

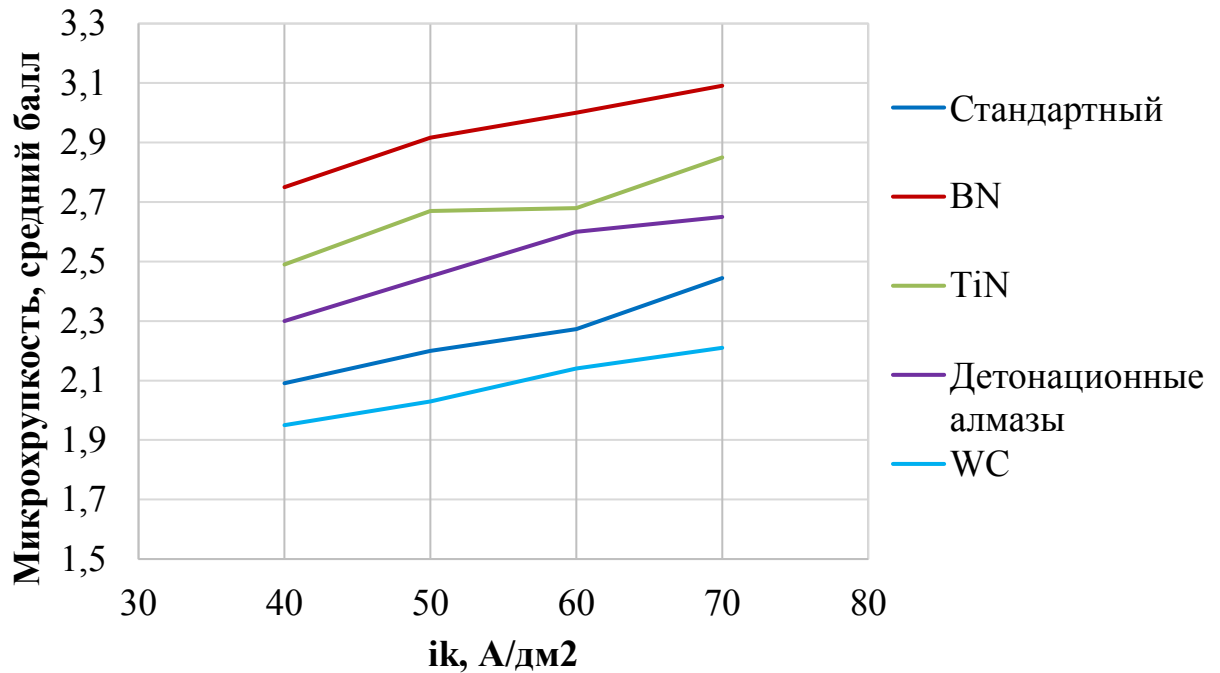


Рисунок 3.54. Зависимость микрохрупкости получаемых покрытий от плотности тока.

Наличие в электролите дисперсных частиц всех типов, за исключением субмикронной электропроводной фазы WC, привело к увеличению балла микрохрупкости. Наибольший эффект наблюдается для неэлектропроводной фазы вюрцитоподобного BN.

3.4.3 Износостойкость покрытий

Наиболее важной характеристикой физико-механических свойств твёрдых покрытий с точки зрения дальнейшего их функционального применения является износостойкость. Хромовые покрытия широко применяются, в первую очередь, благодаря высокой износостойкости самого покрытия, а также ввиду высоких антифрикционных свойств, благодаря чему во многих парах трения удаётся избежать эффекта налипания материала контртела при трении и образования задиров поверхности. Покрытия, получаемые из электролитов на основе Cr (VI), используются высоконагруженных парах трения качения, при покрытии пресс-форм для изготовления штампованных деталей, а также как покрытия пуансонов

и пресс-форм при формовании порошковых материалов. Нагрузки на поверхность таких деталей имеют значительно различаются.

Помимо этого, важным фактором для работы хромированных деталей является наличие и режим подачи смазки. Специфика морфологии хромовых покрытий обеспечивает удержание смазки в порах и микротрещинах покрытия, таким образом снижая потери при условиях кратковременного трения без смазки. Однако пресс-формы при операциях штамповки работают в условиях циклической смазки, а при прессовании некоторых порошковых материалов, например, в фармацевтической промышленности, антифрикционная смазка пуансонов технологически исключена.

В данном контексте представляло интерес произвести испытания композиционных хромовых покрытий на износостойкость, поскольку такая характеристика могла бы дать представление о прочности сцепления частиц дисперсной фазы с покрытием и показать их влияние на свойства покрытия на участке трения. Помимо этого - оценить, какое влияние на износостойкость оказывает изменение морфологии поверхности при осаждении КЭП.

Таблица 3.6.

Результаты измерения удельной потери массы при сухом трении (нагрузка 0,45 Н/мм²) для образцов, полученных при $i_k=60\text{А/дм}^2$

| Показатель | Стандартный электролит | BN | TiN | Детонационные алмазы | WC |
|--|------------------------|-------|-------|----------------------|-------|
| Сухое трение, нагрузка 0,45 Н/мм ² , контртело - корунд | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *10000 циклов | 0,039 | 0,013 | 0,028 | 0,005 | 0,018 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,767 | 0,256 | 0,550 | 0,098 | 0,354 |

Износ контртела не превышал погрешность измерения.

Результаты испытаний, проведённых на линейной машине сухого трения при невысокой нагрузке $0,45 \text{ Н/мм}^2$, приведены на Рисунке 3.55. и в Таблице 3.6. Данная нагрузка была выбрана для определения скорости истирания покрытия при модельных условиях работы пары трения палец-втулка, имеющих технологический зазор, при остановке подачи смазки. Фактически, данная нагрузка значительно превышает усилие при заклинивании подобного механизма.

В данных условиях все образцы показали меньшую удельную потерю массы покрытия. Лучшие результаты получены для неэлектропроводных частиц – BN (3 раза) и детонационных алмазов (7,8 раза). Поверхность износа при данном испытании на всех образцах приобретала гладкий рельеф без видимых задиров.

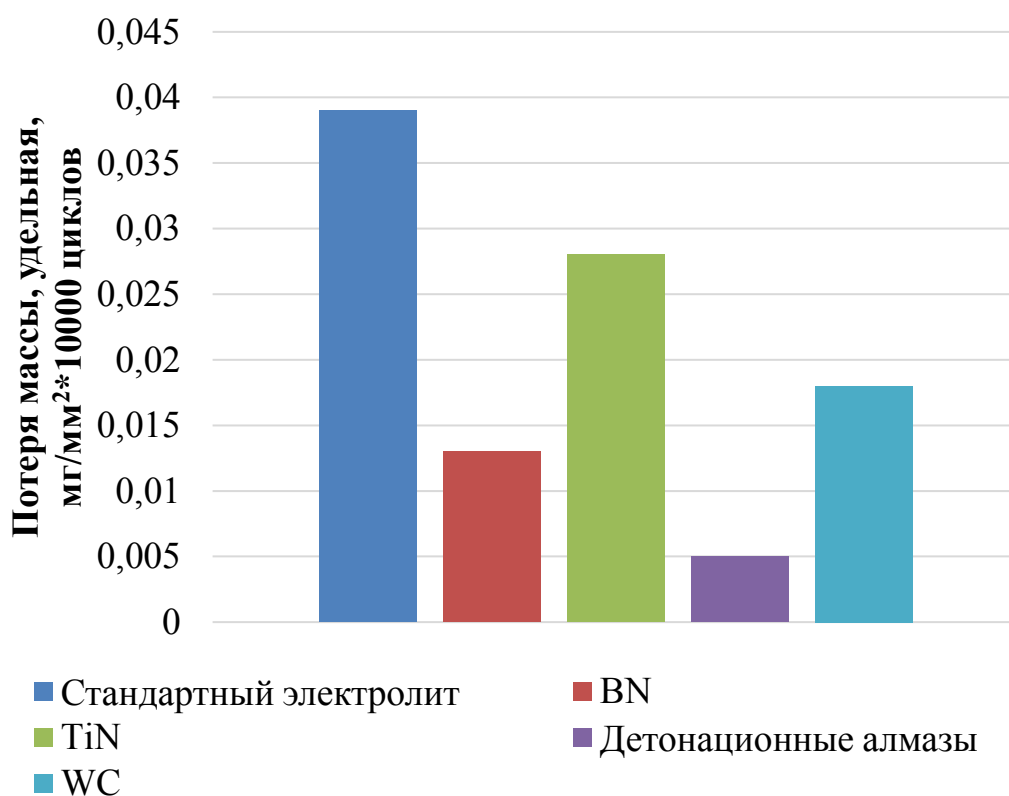


Рисунок 3.55. Удельная потеря массы покрытия при сухом трении (нагрузка $0,45 \text{ Н/мм}^2$) для образцов, полученных при $i_k=60 \text{ А/дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$.

Принципиально иная картина наблюдается при увеличении нагрузки. Так, при $F=1,53 \text{ Н/мм}^2$, соответствующей по порядку величины модельным условиям прессования порошковых материалов, наблюдается активное истирание как

покрытий из стандартного электролита, так и покрытий, содержащих частицы субмикронного размера. Результаты испытаний представлены на Рисунке 3.55. и в Таблице 3.7.

Лучшие результаты по сравнению с классическим хромовым осадком показывают покрытия, полученные из электролитов, содержащих частицы микронных размеров (BN–1,71 раза и TiN–1,26 раза). Полученные микрофотографии, представленные на Рисунках 3.57. и 3.58, позволяют сделать вывод о том, что в данных условиях достигаются значения усилия сдвига мелких частиц, включённых в покрытие. Таким образом, упрочняющая дисперсная фаза может сама начинать выступать в качестве абразивного материала для покрытия. Для крупных частиц указанный эффект, возможно, ввиду их стабильности в покрытии и геометрических причин, не достигается.

Испытуемый участок поверхности образцов приобретает заметные невооружённым взглядом следы износа со значительным количеством задиров.

Таблица 3.7.

Результаты измерения удельной потери массы покрытий при сухом трении (нагрузка 1,53 Н/мм²) для образцов, полученных при $i_k=60\text{А/дм}^2$

| Сухое трение, нагрузка 1,53 Н/мм ² | | | | | |
|--|------------------------|-------|-------|----------------------|-------|
| Показатель | Стандартный электролит | BN | TiN | Детонационные алмазы | WC |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,024 | 0,014 | 0,019 | 0,035 | 0,064 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,464 | 0,278 | 0,371 | 0,696 | 1,252 |
| Изменение износостойкости по отношению к | - | 66,7 | 25,0 | -33,3 | -63,0 |

| Сухое трение, нагрузка 1,53 Н/мм ² | | | | | |
|---|------------------------|----|-----|----------------------|----|
| Показатель | Стандартный электролит | BN | TiN | Детонационные алмазы | WC |
| стандартному электролиту, % | | | | | |

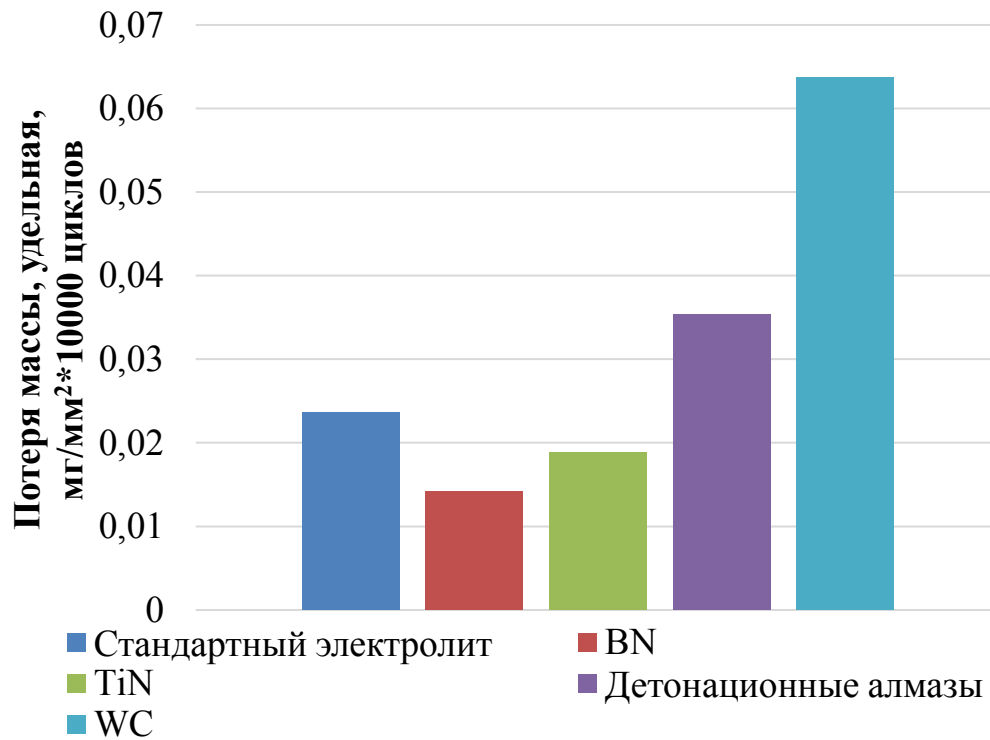


Рисунок 3.56. Удельная потеря массы покрытия при сухом трении (нагрузка 1,53 Н/мм²) для образцов, полученных $i_k=60\text{А/дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$

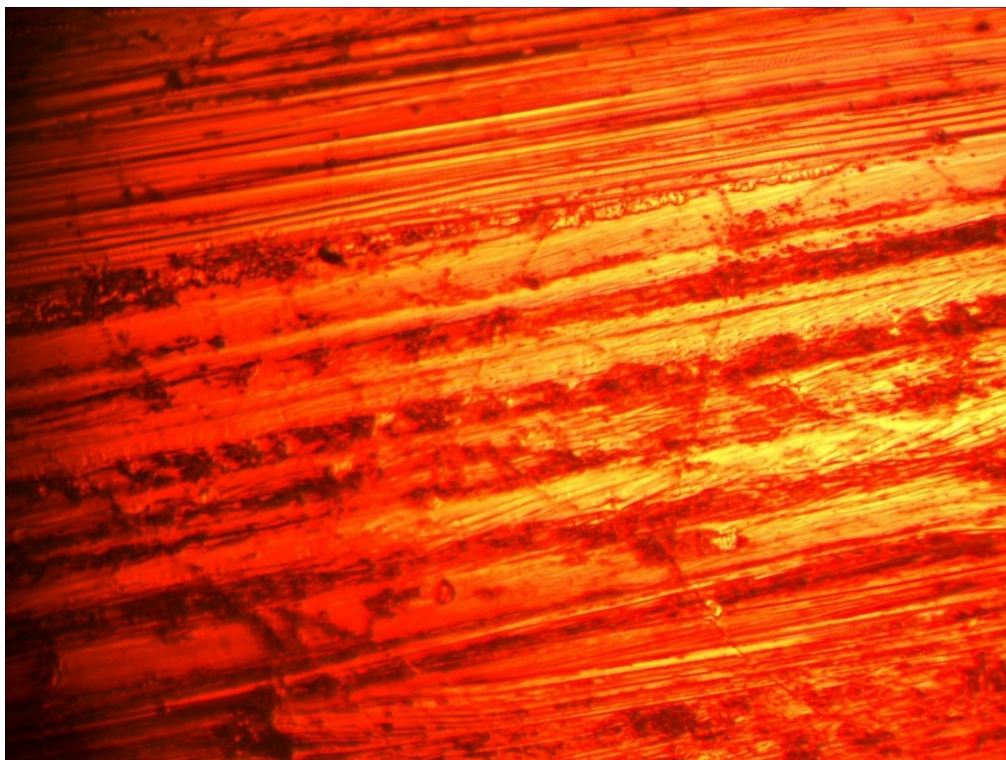


Рисунок 3.57. Микрофотография участка износа покрытия, полученного из электролита с добавлением детонационных алмазов при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ при сухом трении (увеличение в 400 раз).

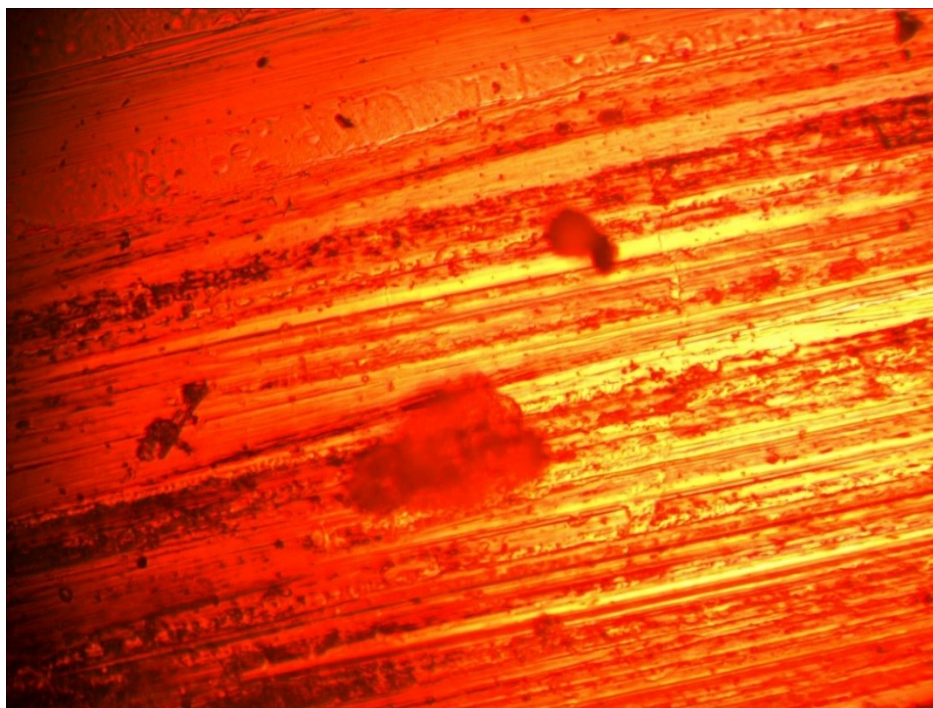


Рисунок 3.58. Микрофотография участка износа покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ при сухом трении (увеличение в 400 раз).

Испытания пары трения в условиях подачи смазывающих веществ, таких как, например, моторное масло, является наиболее приближенной к условиям реальной эксплуатации деталей механизмов, подверженных высокоскоростным знакопеременным нагрузкам. На результаты испытаний покрытий в таких условиях оказывают влияние не только собственные механические свойства материалов покрытия или контртела, но и их морфологические особенности.

Так, согласно приведённым на Рисунке 3.59. и в Таблице 3.8. экспериментальным данным, можно констатировать увеличение износостойкости по отношению к стандартным хромовым осадкам как покрытий, полученных из электролитов с введением крупных частиц, так и покрытий с добавлением электропроводных WC. Если в первом случае эффект может достигаться за счёт сглаживания рельефа поверхности и увеличения маслостойкости покрытия благодаря более развитым сеткам трещин, то во втором случае речь может идти о развитии рельефа поверхности. КЭП с детонационными алмазами показывает меньшую износостойкость в данных условиях, чем покрытия из стандартного электролита. Это может быть обусловлено срывом частиц с поверхности в ходе испытания, аналогично сухому трению.

Таблица 3.8.

Результаты измерения удельной потери массы при трении в условиях принудительной подачи смазки (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) для образцов, полученных при $i_k=60 \text{ А/дм}^2$

| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$, износ покрытия | | | | | |
|--|------------------------|-------|-------|----------------------|-------|
| Показатель | Стандартный электролит | BN | TiN | Детонационные алмазы | WC |
| Удельная потеря массы, $\text{мг/мм}^2 \cdot 1000$ циклов | 0,015 | 0,009 | 0,013 | 0,033 | 0,011 |
| Эквивалентная глубина износа, | 0,297 | 0,186 | 0,250 | 0,649 | 0,223 |

| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка 1,53 Н/мм ² , износ покрытия | | | | | |
|--|------------------------|-------|-------|----------------------|-------|
| Показатель | Стандартный электролит | BN | TiN | Детонационные алмазы | WC |
| мкм/1000 циклов | | | | | |
| Изменение износостойкости по отношению к стандартному электролиту, % | - | 60,0 | 18,5 | -54,3 | 33,3 |
| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка 1,53 Н/мм ² , износ контртела из материала БрКМц3-1 | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,030 | 0,014 | 0,031 | 0,008 | 0,017 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,509 | 0,239 | 0,525 | 0,143 | 0,286 |
| Изменение износостойкости по отношению к стандартному электролиту, % | - | 113,3 | -3,0 | 255,6 | 77,8 |
| Суммарная потеря массы пары трения с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка 1,53 Н/мм ² | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,045 | 0,024 | 0,044 | 0,042 | 0,028 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,806 | 0,424 | 0,775 | 0,792 | 0,509 |
| Изменение износостойкости по отношению к стандартному электролиту, % | - | 92,0 | 3,2 | 9,1 | 60,0 |

При этом интересно отметить, что, по-видимому, из-за низкого содержания BN в покрытии и на поверхности, его присутствие также вызывает снижение износа контртела. Наличие фазы TiN, которой в покрытии значительно больше, напротив, вызывает некоторое увеличение износа контртела. Самые гладкие покрытия, получаемые при введении детонационных алмазов, показывают наименьшую потерю массы бронзового стержня (меньше в 3,75 раза). Возможно это явление связано с вдавливанием при истирании в контртело частиц алмазов, что также объясняет ускоренное истирание хромового покрытия. Невысокая скорость истирания контртела при контакте с КЭП Cr-WC, помимо морфологических причин, также может возникать вследствие наименьшей из исследованных разностью микротвердостей сопряжённых деталей.

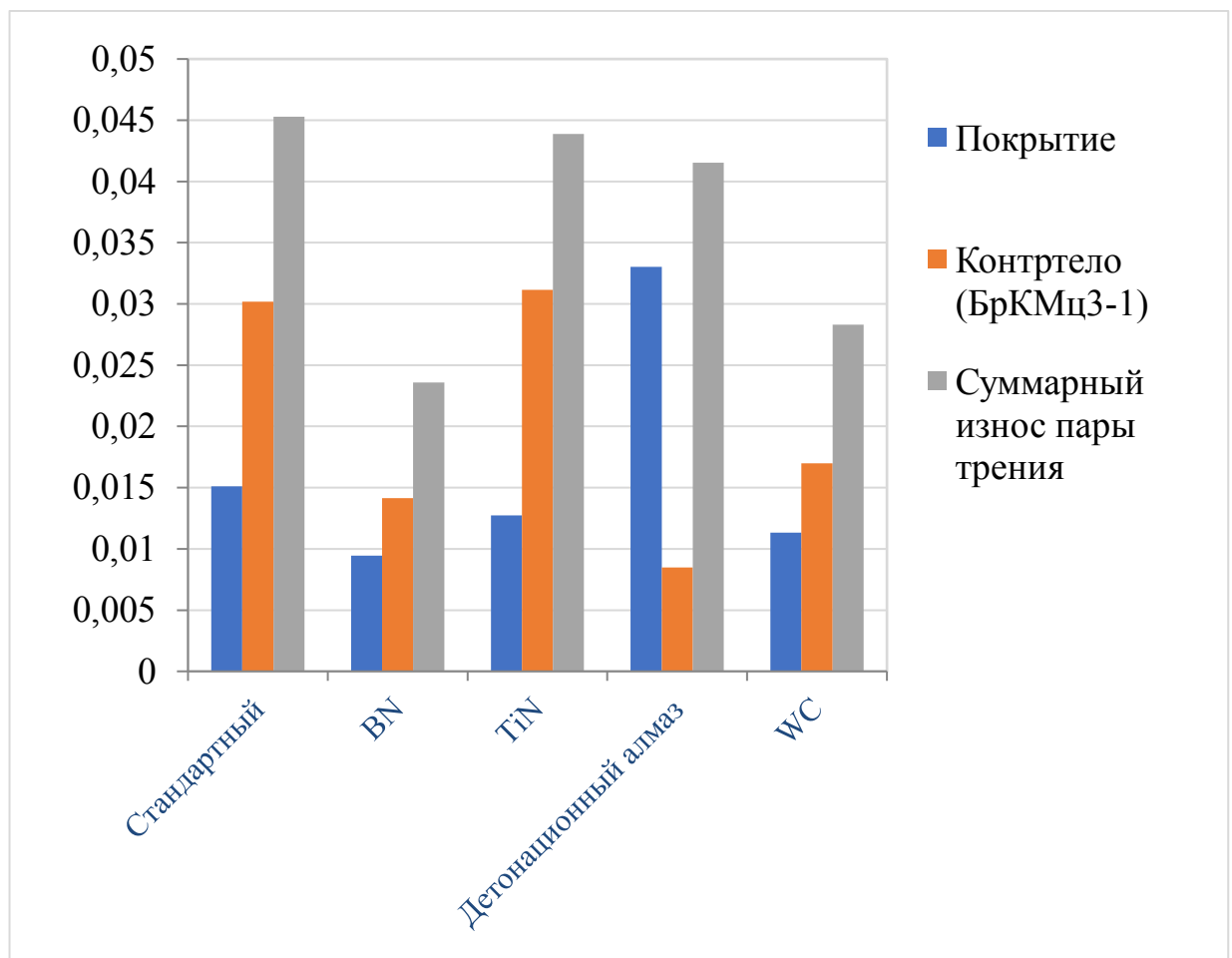


Рисунок 3.59. Удельная потеря массы покрытия, контртела и общая потеря массы пары трения при истирании в условиях принудительной подачи смазки (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) для образцов, полученных $i_k=60\text{А/дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$

Таким образом, наилучшими результатами с точки зрения суммарной потери массы из исследованных обладают покрытия с добавлением VN. Покрытия с карбидом вольфрама также показывают хорошие результаты, однако такая пара трения может быть эффективна только в условиях гарантированной подачи смазочных веществ. Сводные результаты испытаний покрытий приведены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9.

Сводные результаты испытаний покрытий.

| № эл-та | Компонент | Содержание, г/л | Тип и содержание дисперсной фазы в электролите | Химическая устойчивость дисперсной фазы в электролите | Выход по току, % (в диапазоне $i_k = 40-70$ А/дм ²) | Декоративные свойства покрытия | Характеристики получаемых покрытий | | | | | |
|---------|---|-------------------------------|--|---|---|---|------------------------------------|------------------------|--|--|---|--|
| | | | | | | | Микротвёрдость, HV | Микрохрупкость, баллов | Изменение износостойкости при сухом трении (нагрузка 0,45 Н/мм ²), % | Изменение износостойкости при сухом трении (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % | Изменение износостойкости при трении в смазке (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % | Изменение потери массы контртела при трении в смазке (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % |
| 1 | CrO ₃ H ₂ SO ₄ Cr ³⁺ (в виде Cr ₂ O ₃) | 240-260 2,4-2,6 2,4-2,6 | - | - | 14,5-16,7 | Гладкое, блестящее | 900-1120 | 2,1-2,3 | эталон | эталон | эталон | эталон |
| 2 | | | Вюрцитоподобный BN – 5 г/л | Высокая | 13,7-16,2 | Гладкое, блестящее | 1103-1368 | 2,8-3,1 | 300 | 66,7 | 60 | -113,3 |
| 3 | | | TiN – 5 г/л | Низкая | 13,5-16,3 | Незначительная шероховатость, полублестящее | 1117-1343 | 2,5-2,9 | 139,3 | 25 | 18,5 | 3 |
| 4 | | | Детонационные алмазы – 5 г/л | Высокая | 14,1-16,5 | Гладкое, блестящее | 1090-1215 | 2,3-2,7 | 780 | -33,3 | -54,3 | -255,6 |

| № эл-та | Компонент | Содержание, г/л | Тип и содержание дисперсной фазы в электролите | Химическая устойчивость дисперсной фазы в электролите | Выход по току, % (в диапазоне $i_k=40-70$ А/дм ²) | Декоративные свойства покрытия | Характеристики получаемых покрытий | | | | | |
|---------|-----------|-----------------|--|---|---|---|------------------------------------|------------------------|--|--|---|--|
| | | | | | | | Микротвёрдость, HV | Микрохрупкость, баллов | Изменение износостойкости при сухом трении (нагрузка 0,45 Н/мм ²), % | Изменение износостойкости при сухом трении (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % | Изменение износостойкости при трении в смазке (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % | Изменение потери массы контртела при трении в смазке (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % |
| 5 | | | WC – 5 г/л | Удовлетворительная | 11,8-13,8 | Незначительная шероховатость, полублестящее | 796-996 | 2-2,2 | 216,7 | -63 | 33,3 | -77,8 |

Режим нанесения - стационарный, при активном механическом перемешивании электролита (исследованный тип перемешивания - магнитная мешалка (1600 об/мин), температура электролита 55-58°C, плотность тока 40-70 А/дм²)

3.5. Итоги к разделу 3

1. Введение в электролит хромирования на основе Cr (VI) твёрдых частиц дисперсных фаз в условиях перемешивания позволяет получать композиционные хромовые покрытия.

2. Дисперсные фазы оказывают влияние на ход поляризационных кривых в электролите хромирования, обусловленное их воздействием на прикатодную плёнку. Воздействие включает в себя как гидродинамическое влияние потока электролита с частицами, так и включение самих частиц в приэлектродную плёнку с последующим изменением значения истинной площади поверхности катода.

3. Исследованные частицы оказываются достаточно устойчивыми при длительной эксплуатации электролитов. Исследование поверхностных слоёв неэлектропроводных частиц не показали изменений в их составе, тогда как электропроводные фазы, рассмотренные в работе, несмотря на поверхностное окисление, сохраняют в объёме свой первоначальный состав.

4. Коагуляция частиц в электролите хромирования, ввиду его высокой ионной силы, приводит к увеличению размера рассмотренных дисперсных фаз примерно на 1 порядок.

5. Введение частиц дисперсных фаз приводит к снижению выхода по току хрома, вероятно, связанное эффектами изменения истинной площади поверхности катода.

6. Включение частиц в покрытие невелико и принимает наибольшее значение при плотности тока 60 A/дм^2 .

7. Введение частиц приводит к изменению морфологии получаемых покрытий, при этом при использовании субмикронной электропроводной фазы происходит её развитие, а всех других типов – сглаживание.

8. Введение в электролит всех типов дисперсных фаз приводит к улучшению трибологических характеристик получаемых покрытий в условиях сухого трения и малых нагрузок.

9. Использование дисперсных фаз субмикронного размера приводит к снижению, а микронного улучшению износостойкости в условиях сухого трения при больших нагрузках, что может быть вызвано меньшим требуемым усилием для срыва частиц малых размеров и последующим их участием в истирании покрытия. Для частиц микронного размера указанный эффект не наблюдается.

10. Введение в электролит дисперсных фаз микронного размера приводит к улучшению трибологических характеристик получаемых покрытий в условиях трения при принудительной подаче смазки и высоких нагрузках. Указанный эффект более выражен для неэлектропроводной фазы вюрцитоподобного нитрида бора, ввиду её малого содержания. Суммарный эффект для электропроводной фазы TiN, ввиду её значительных количеств в покрытии, достигается только за счёт улучшения износостойкости самого КЭП, тогда как истирание контртела происходит даже интенсивнее, чем для покрытий, полученных в стандартном электролите. Наличие в покрытии дисперсных фаз субмикронного размера также приводит к улучшению трибологических характеристик получаемых покрытий в аналогичных условиях трения. Однако для неэлектропроводной фазы характерна низкая износостойкость самого покрытия. Износостойкость КЭП с электропроводной фазой в условиях смазки может быть обусловлена их морфологическими особенностями, обеспечивающими большую маслосъемность покрытия.

11. Сводные результаты проведенных испытаний приведены в Таблице 3.9. Все покрытия, рассмотренные в разделе, являются качественными, поэтому основании представленных данных в зависимости от назначения и условий дальнейшей эксплуатации покрытия инженерно-техническим персоналом предприятия может быть выбран конкретный тип электролита для нанесения КЭП на производственные детали.

4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ Cr (VI), В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ

4.1. Описание процесса получения композиционного покрытия с применением электрофоретических импульсов

Импульсные режимы электролиза в растворах электролитов на основе Cr (VI) рассмотрены рядом авторов [18, 112, 143, 144]. При этом целью этих исследований, как правило, являлись попытки снижения внутренних напряжений осадков для формирования структуры покрытия, не имеющей микротрещин. Зачастую авторам удавалось достичь указанной цели, но с некоторым снижением механических свойств покрытий. При этом чаще всего использовался импульсный режим электролиза при плотности тока 80-400 А/дм², периодах катодного импульса 20-180 с и периодах анодного импульса или паузы длительностью 1-20 с.

Однако импульсный режим нанесения покрытия также можно рассматривать с точки зрения интенсификации формирования композиционных хромовых покрытий. При этом возможно подобрать условия, при которых процесс соосаждения будет наиболее эффективен.

Согласно современным представлениям о формировании композиционных покрытий при рассмотрении процесса соосаждения учитываются гидродинамические и адсорбционные силы, возникающие при доставке частиц к поверхности катода. Большинство авторов отрицает или отдаёт незначительную роль электрофоретической составляющей в процессе формирования КЭП. В качестве основного аргумента этой точки зрения выступает высокая электропроводность растворов или электролитов-суспензий, применяемых для исследования и, соответственно, крайне низкое значение скачка потенциала между поверхностью частицы и покрываемым электродом. Однако, искусственно

увеличив напряжение на ячейке, становится возможным повысить влияние электрофоретической составляющей массопереноса до значимых величин.

Принимая во внимание опыт электрофоретического нанесения лакокрасочных покрытий, такие условия можно создать при подъёме напряжения на ячейке до величин 50-80 В. Напряжённость электрического поля между электродами с учётом межэлектродных расстояний, применяемых при хромировании, составит порядка 3000 В/м. Скорость электрофоретической миграции частицы размером 1 мкм при этом примет порядок 10^{-6} м/с, что уже является сопоставимой величиной со скоростью роста хромового осадка. Таким образом, если частица в момент импульса находилась в прикатодной плёнке или непосредственной её близости, то при соответствующей длине импульса тока она может успеть достигнуть катодной поверхности. Помимо этого, значительное ускорение, сообщённое частице, может вызвать внедрение её в материал электрода или покрытия. Быстро растущий осадок хрома за счёт хорошей микрорассеивающей способности будет обеспечивать вращение частицы в покрытие. Таким образом, можно ожидать получения композиционного покрытия с надёжно сцепленной структурой.

Стоит обратить внимание, однако, на существенные ограничения, которые имеет такой подход. В первую очередь, надёжной адгезии можно не достигнуть из-за образования некачественного металлического осадка, так как в случае рассмотренных условий применения электрофоретических импульсов плотность тока достигает значений 0,8-1,2 кА/дм². В данных условиях могут являться лимитирующими диффузионные ограничения по доставке разряжающихся ионов через приэлектродную плёнку. Более того, при определённой продолжительности катодного импульса возможен полный разряд плёнки, что приведёт к полной остановке процесса электроосаждения хрома.

Также, одновременно с этим происходит активное выделение водорода, который может полностью изолировать поверхность электрода, образуя газовый мешок. В этом случае, поскольку напряжённость электрического поля велика,

возможно образование микродуговых и дуговых разрядов на катоде. Данное явление в определённой мере наблюдается даже при длине импульса 1 с и может вызвать эрозию материала основы. Для того, чтобы минимизировать данное явление, импульс тока должен производиться не в начале электроосаждения, а только после того, как толщина хромового покрытия достигнет величины, обеспечивающей защиту материала основы и превысит размеры наибольшей фракции частиц дисперсной фазы. За счёт применения данного приёма будет происходить внедрение частиц в покрытие, а не в материал основы.

Помимо этого, импульс катодного тока провоцирует значительное выделение Джоулева тепла, что приводит к локальному разогреву электролита. В случае электролитов хромирования на основе Cr (VI) это будет означать снижение механических свойств получаемых покрытий за счёт формирования слоя молочного хрома. Поэтому процесс должен производиться при интенсивном перемешивании, и объем самого электролита должен быть достаточным для поглощения выделившейся тепловой энергии без значительного изменения температуры раствора.

По вышеуказанным причинам продолжительность импульса должна быть незначительной и в ходе опытов не превышала 5 с. Также, необходимо обеспечить достаточный слой металлического покрытия после импульса для полного зарастивания частиц дисперсной фазы металлическим осадком.

4.2. Формирование композиционного покрытия с применением электрофоретических импульсов

Для исследования влияния электрофоретических импульсов тока были получены образцы покрытия из стандартного электролита хромирования с применением импульсов продолжительностью от 1 до 5 с при плотности тока в момент импульса $0,8-1,2 \text{ кА/дм}^2$ после получения хромового покрытия классическим способом толщиной не менее 5 мкм. При этом напряжение на ячейке достигало 80 В. На Рисунке 4.1. показаны микрофотографии изменения структуры покрытия, возникающие при данном режиме.



Рисунок 4.1. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при $i_k=60\text{A}/\text{дм}^2$ и $t=55^\circ\text{C}$ (увеличение в 400 раз).

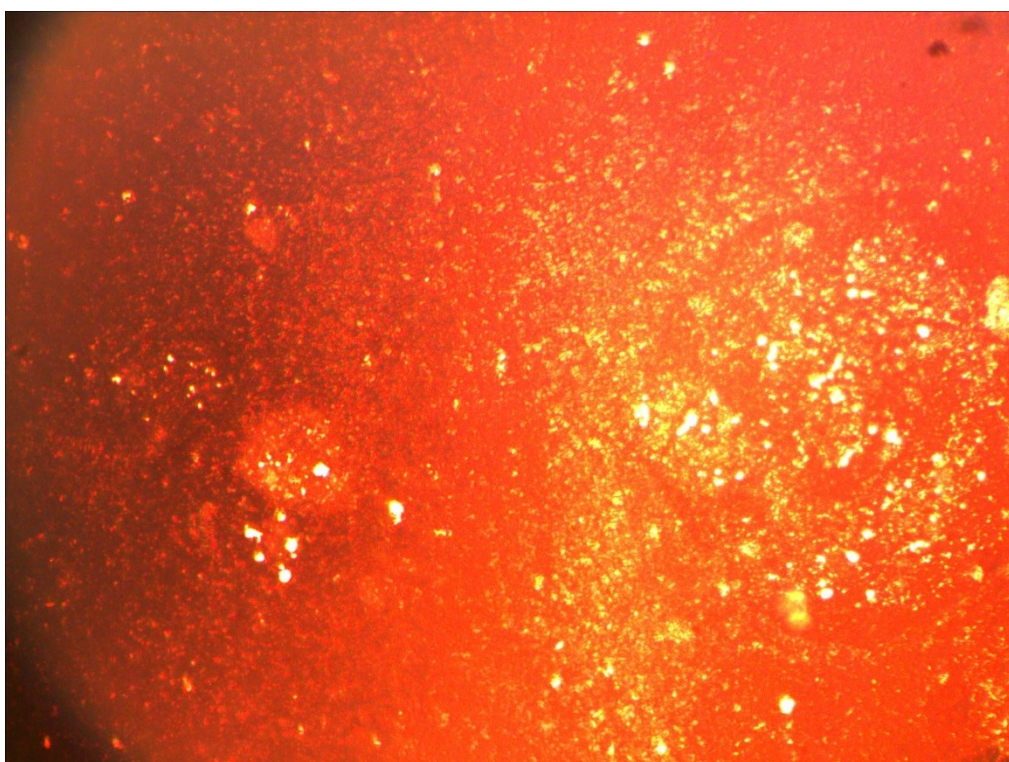


Рисунок 4.2. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при импульсе тока продолжительностью 1 с (увеличение в 400 раз).

В первую очередь обращает на себя внимание изменение структуры покрытия. На поверхности покрытия после импульса катодного тока отсутствуют микротрещины. Помимо этого, с увеличением продолжительности импульса происходит развитие поверхности, вызванное, по всей видимости, участием микродуговых эффектов.

При использовании данного приёма в электролитах, содержащих частицы дисперсных фаз, наблюдается несколько иная картина. Так, если электроосаждение остановить сразу после импульса, то морфология осадка выглядит аналогичным образом, как это происходит в стандартном электролите с применением импульсов, но на поверхности покрытия удаётся обнаружить углубления неправильной формы, оставленные непрочно сцепленными частицами. Однако уже при толщине хромового покрытия 1 мкм после импульса можно наблюдать значительное количество внедрённых частиц и их агломератов.

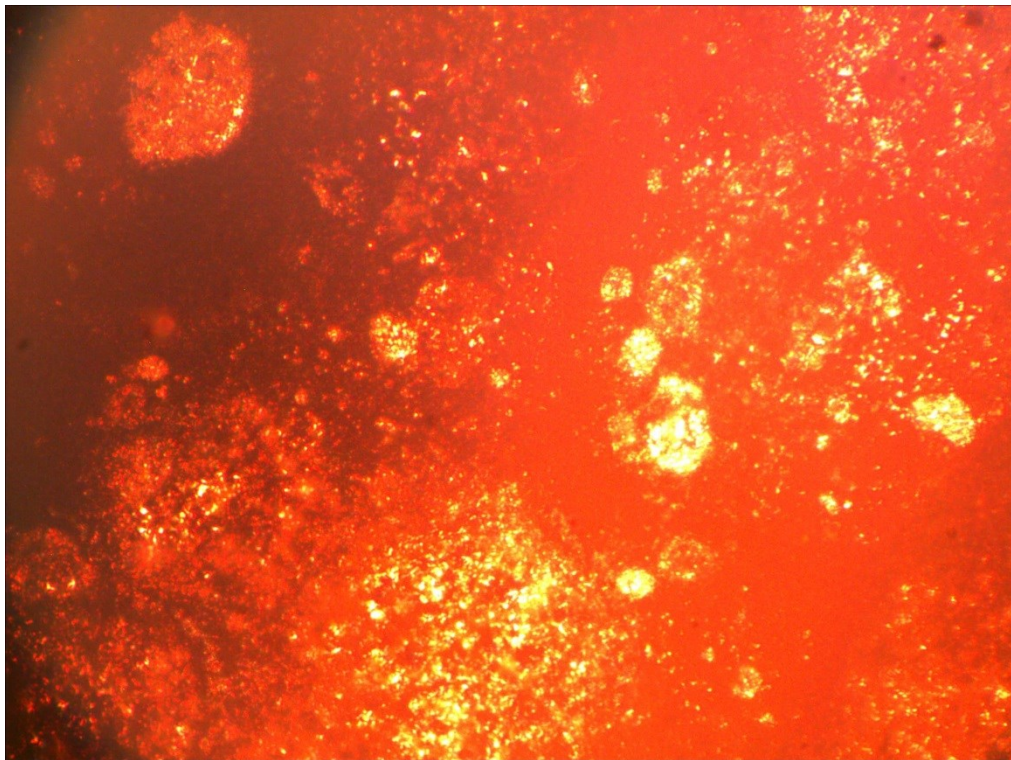


Рисунок 4.3. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при электрофоретическом импульсе тока продолжительностью 3 с (увеличение в 400 раз).

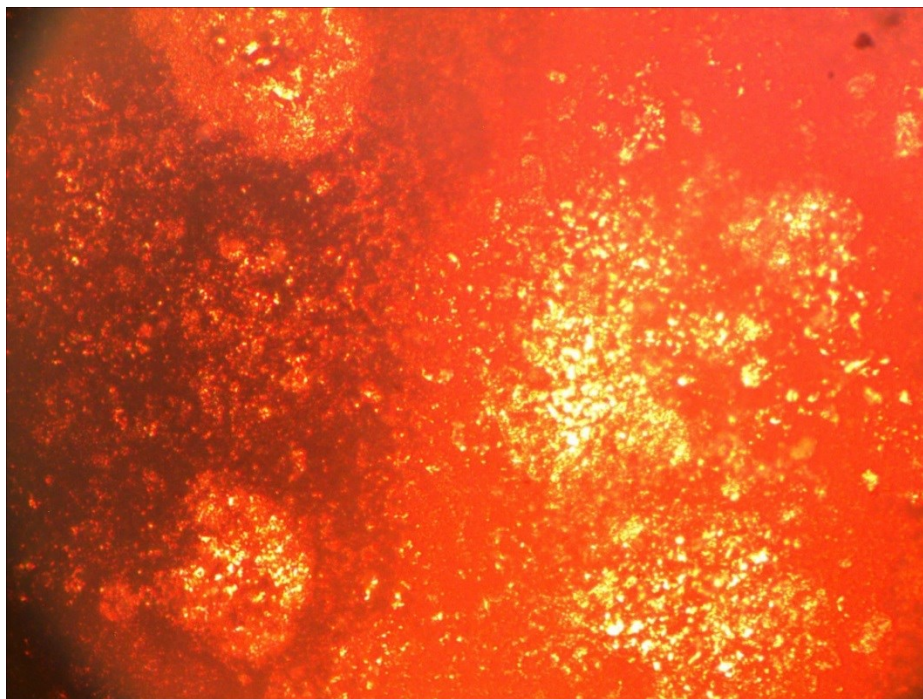


Рисунок 4.4. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при электрофоретическом импульсе тока продолжительностью 5 с (увеличение в 400 раз).

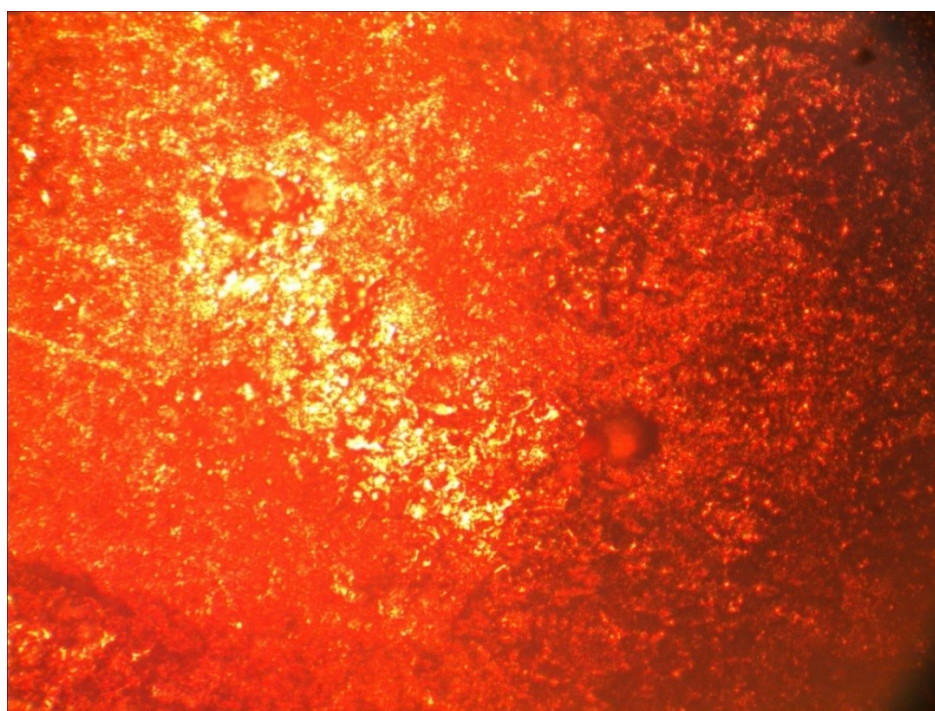


Рисунок 4.5. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при электрофоретическом импульсе тока продолжительностью 3 с и осаждённым поверх покрытием (1 мкм) в стационарном режиме (увеличение в 400 раз).

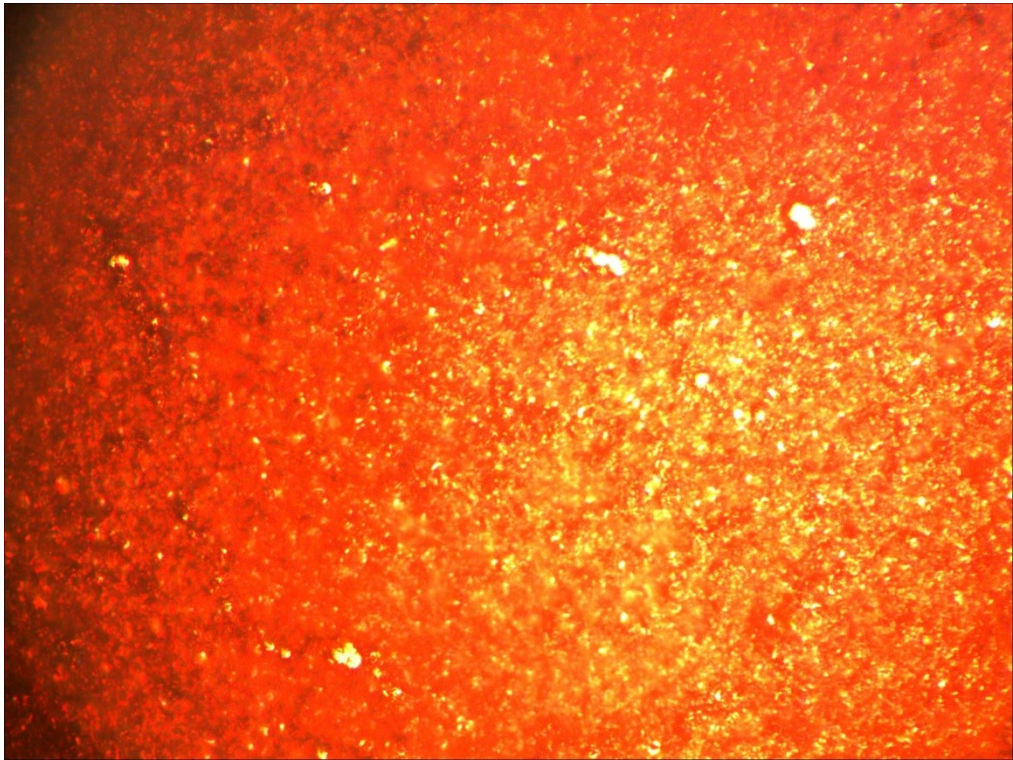


Рисунок 4.6. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при электрофоретическом импульсе тока продолжительностью 3 с и осаждённым поверх покрытием (5 мкм) в стационарном режиме (увеличение в 400 раз).

При толщине покрытия 5 мкм после электрофоретического импульса на поверхности покрытия обнаруживаются металлизированные частицы, зарощённые в хромовую матрицу.

Использование электрофоретических импульсов тока вызывает рост истинной площади поверхности электрода. Однако развитие истинной площади поверхности нелинейно зависит от продолжительности импульса. На Рисунке 4.7. представлена зависимость средней шероховатости покрытия от продолжительности электрофоретического импульса.

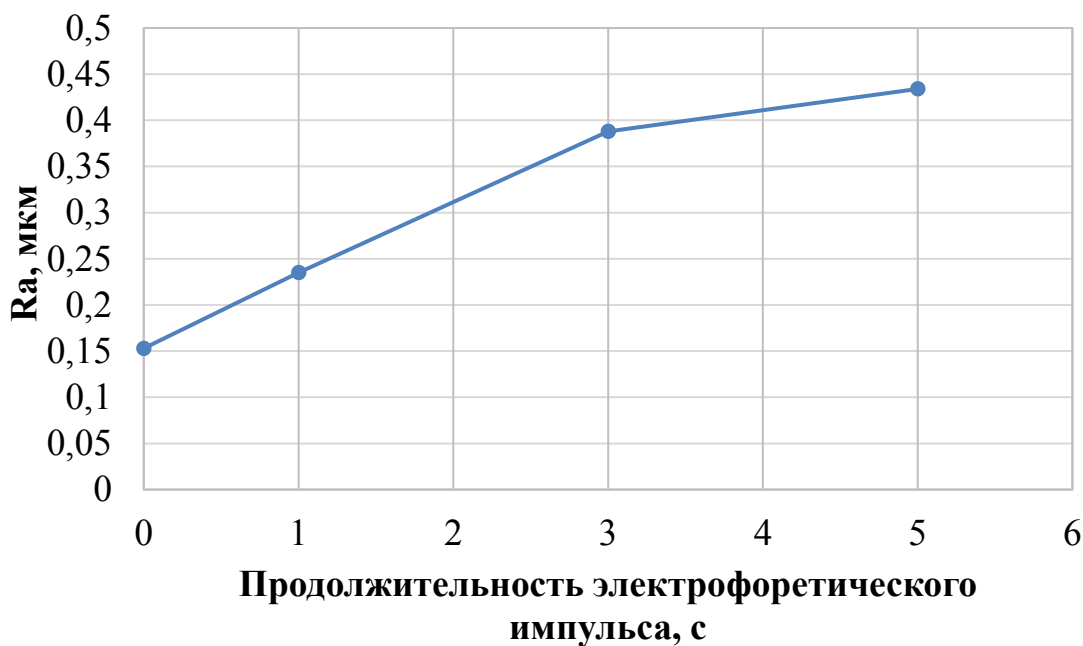


Рисунок 4.7. Зависимость средней шероховатости покрытия от продолжительности электрофоретического импульса для стандартного электролита.

В присутствии дисперсной фазы расширение профиля поверхности происходит даже в большей степени, чем в аналогичных условиях для стандартного электролита, что может быть объяснено включением большого количества частиц в покрытие. Однако с увеличением толщины слоя хрома после электрофоретического импульса морфология поверхности изменяется по-разному, в зависимости от типа применяемых частиц. Так, зависимость для неэлектропроводных частиц $BN_{\text{выорц}}$ проходит через максимум при толщине хромового покрытия 1 мкм после импульса. Данный эффект можно объяснить вращением частиц в покрытие, ввиду хорошей микрорассеивающей способности электролита хромирования. Присутствие электропроводных частиц вызывает развитие микропрофиля поверхности, что напрямую может быть связано с их металлизацией. Также это указывает на то, что поверхностное окисление TiN не происходит в достаточной мере, чтобы являться препятствием для протекания на их поверхности электродных реакций в данных условиях. На Рисунке 4.8. представлена зависимость средней шероховатости поверхности от толщины

покрытия, полученного в стационарном режиме после применения электрофоретического импульса тока для дисперсных фаз $\text{BN}_{\text{выорц}}$ и TiN .

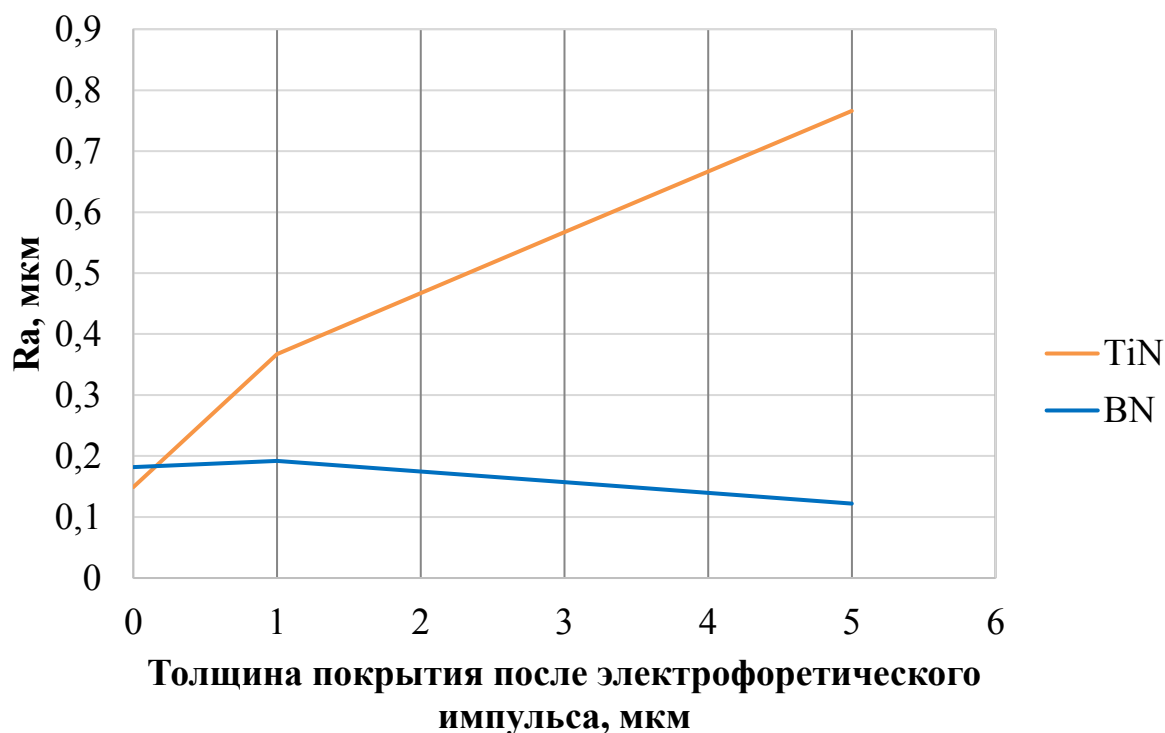


Рисунок 4.8. Зависимость средней шероховатости покрытия от продолжительности импульса для электролитов с добавлением фаз BN и TiN .

Интересным кажется и тот факт, что на поверхности покрытий, полученных с применением электрофоретических импульсов отсутствуют или обнаруживаются только единичные микротрещины. Данный эффект наблюдается даже после анодного травления покрытия. Согласно современным представлениям о механизме электрокристаллизации хрома из электролитов на основе Cr (VI) [23] кристаллическая структура осадка претерпевает изменения по мере его роста. При формировании зародышей хром кристаллизуется в энергетически более выгодные для образования зародышей гексагональной модификации, тогда как дальнейший рост кристаллов происходит в кубической модификации. В результате перекристаллизации происходит снижение объёма осадка, что является причиной значительных внутренних напряжений хромового покрытия и появления развитой сетки микротрещин.

В момент электрофоретического импульса, по-видимому, за счёт крайне высокой поляризации, может происходить формирование кристаллов хрома непосредственно в кубической модификации. Это может быть причиной формирования бестрециноватых осадков.

4.3. Влияние применения электрофоретических импульсов на состав получаемых покрытий

Для исследования влияния электрофоретических импульсов на состав и свойства получаемых покрытий были выбраны частицы микрометровых размеров, поскольку их наличие в электролите в стационарном режиме электролиза оказывает более выраженное положительное влияние на механические свойства покрытий, рассмотренное в Разделе 3.

Ввиду активного вращающегося движения частиц в случае применения электрофоретических импульсов тока представляло интерес выяснить, каким образом влияет режим импульсов на состав получаемых покрытий. Поскольку продолжительность импульса из-за негативного влияния микродуговой составляющей не может быть велика, то для исследования были продолжительности импульсов 1, 2 и 3 с. На образцы наносилось композиционное покрытие толщиной 70 мкм в стационарном режиме из электролита, содержащего $\text{VN}_{\text{вюрц}}$ или TiN соответственно, после чего без перерыва тока производился электрофоретический импульс соответствующей длины. После окончания импульса продолжалось нанесение КЭП в стационарном режиме до толщины 70 мкм. Таким образом общая толщина покрытия составляла приблизительно 140 мкм. Проведение электрофоретического импульса представляло из себя переключение источника постоянного тока в режим, обеспечивающий повышение напряжения на ячейке до примерно 80 В и катодной плотности тока до 1-1,2кА/дм² в течение соответствующего периода времени. На Рисунке 4.9. и в Таблице 4.1. приведены экспериментальные данные о содержании дисперсной фазы в покрытиях, полученных в указанных режимах.

Можно отметить, что зависимость содержания дисперсной фазы в покрытии как неэлектропроводных, так и электропроводных частиц близка к линейной. Однако, как и в случае с стационарным режимом нанесения, электропроводной фазы TiN в покрытии значительно больше.

Дальнейшее увеличение продолжительности импульса до 4 с и более секунд показало появление чётко выраженных «пригаров» покрытия, вероятно вызванных микродуговой составляющей электрофоретических импульсов. Такое явление также имеет место даже при продолжительности импульса 3 с, поэтому для дальнейшего исследования влияния количества импульсов на состав получаемых покрытий была выбрана продолжительность 2 с. Электрофоретические импульсы тока производились через равные промежутки времени исходя из условия обеспечения общей толщины покрытия 140 мкм. Результаты исследования представлены на Рисунке 4.10. и в Таблице 4.2.

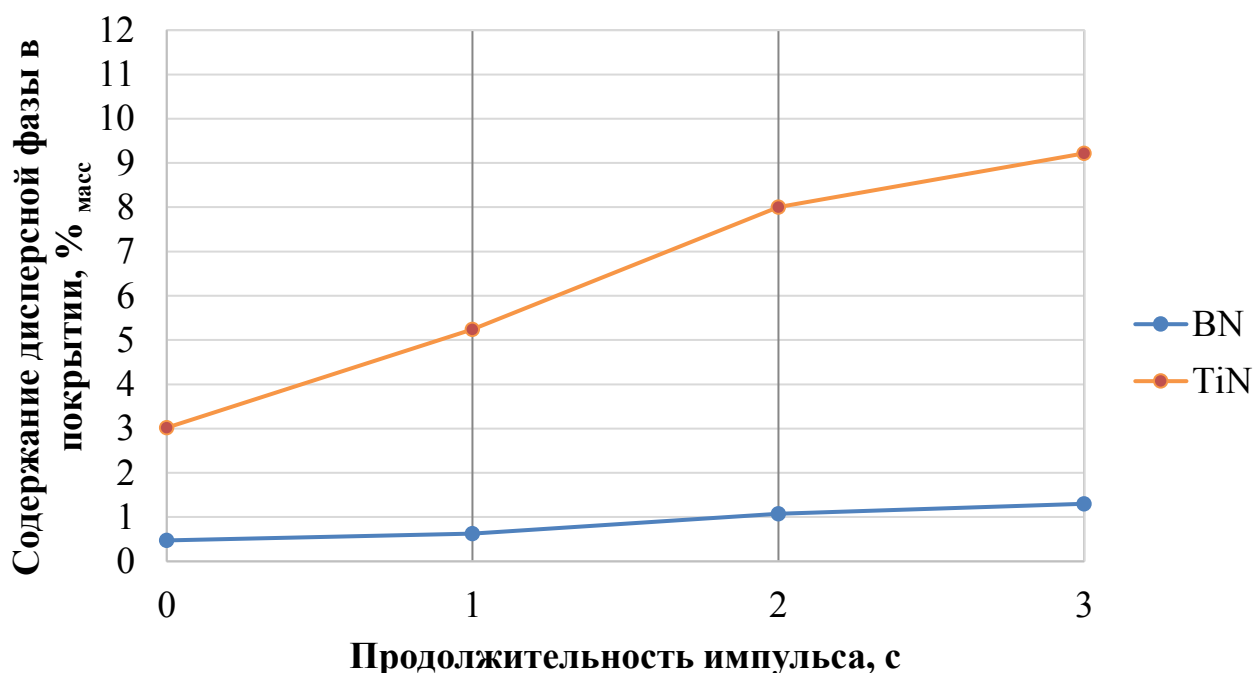


Рисунок 4.9. Зависимость массового содержания дисперсных фаз в покрытии от продолжительности электрофоретического импульса.

Таблица 4.1.

Результаты измерения массового содержания дисперсных фаз в покрытии в зависимости от продолжительности импульса

| Тип дисперсной фазы | Режим импульсного нанесения | Содержание дисперсной фазы в покрытии, % масс |
|---------------------|-----------------------------|---|
| BN | Без импульсов | 0,47 |
| | 1 импульс 1 сек | 0,62 |
| | 1 импульс 2 сек | 1,08 |
| | 1 импульс 3 сек | 1,30 |
| TiN | Без импульсов | 3,02 |
| | 1 импульс 1 сек | 5,24 |
| | 1 импульс 2 сек | 8,00 |
| | 1 импульс 3 сек | 9,22 |

На основании приведённых данных можно отметить, что характер зависимостей при увеличении количества импульсов аналогичен увеличению продолжительности импульса для обоих типов частиц, однако количество импульсов оказывает большее влияние на содержание дисперсной фазы в покрытии, чем их продолжительность.

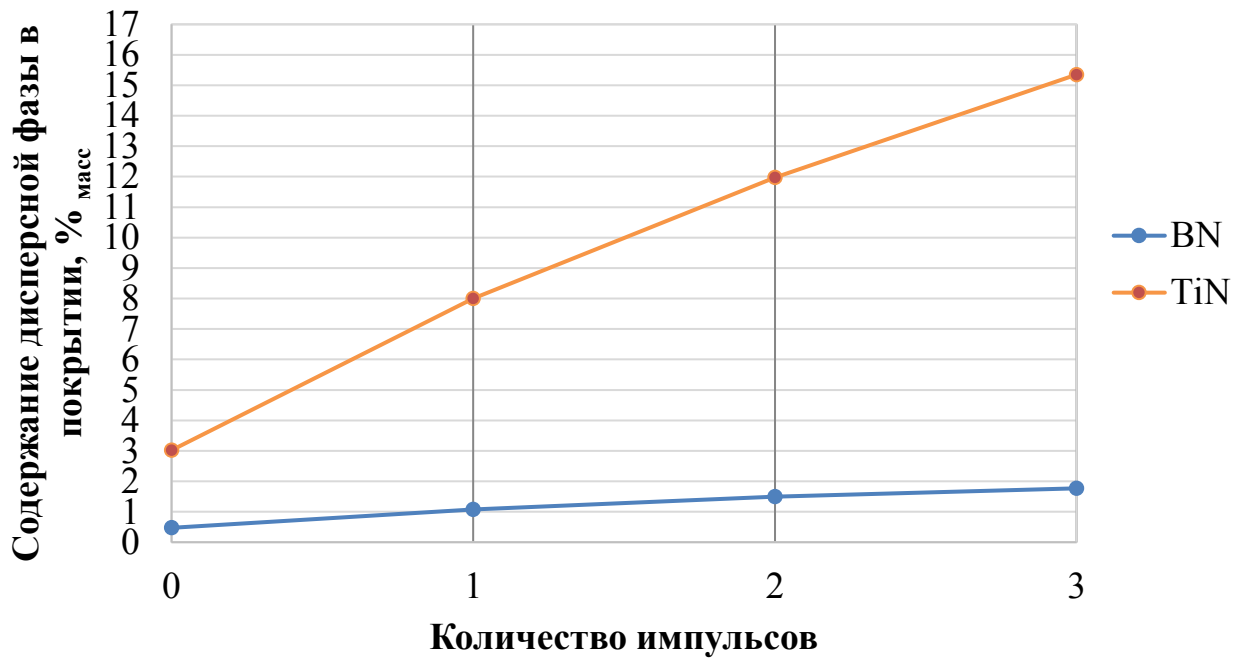


Рисунок 4.10. Зависимость массового содержания дисперсных фаз в покрытии от количества электрофоретических импульсов.

Таблица 4.2.

Результаты измерения массового содержания дисперсных фаз в покрытии в зависимости от продолжительности импульса

| Тип дисперсной фазы | Режим импульсного нанесения | Содержание дисперсной фазы в покрытии, % масс |
|---------------------|-----------------------------|---|
| BN | Без импульсов | 0,47 |
| | 1 импульс 2 сек | 1,08 |
| | 2 импульса 2 сек | 1,50 |
| | 3 импульса 2 сек | 1,77 |
| TiN | Без импульсов | 3,02 |
| | 1 импульс 2 сек | 8,00 |

| Тип дисперсной фазы | Режим импульсного нанесения | Содержание дисперсной фазы в покрытии, % масс |
|---------------------|-----------------------------|---|
| | 2 импульса 2 сек | 11,97 |
| | 3 импульса 2 сек | 15,35 |

Расчётные и экспериментальные данные позволяют предположить, что включение частиц в момент импульса происходит из приэлектродной плёнки или области, располагающейся в непосредственной близости к ней. Ввиду обеднения этой области при продолжительном импульсе, количество частиц, включённых в покрытие при меньшем количестве импульсов большей продолжительности, оказывается ниже, чем при большем количестве импульсов меньшей продолжительности. Возможно, приэлектродная плёнка выступает в качестве гидродинамического барьера для электрофоретического переноса частиц к поверхности катода. С другой стороны, при крайне высокой плотности тока, используемой в импульсном режиме, можно ожидать глубокого разряда приэлектродной плёнки, что может быть причиной недостаточного количества выделяемого металла для закрепления частиц на поверхности электрода.

4.4. Морфология получаемых покрытий

Морфология покрытий, получаемых с применением импульсного режима, имеет значительные отличия по отношению к поверхности покрытий, получаемых в стационарных режимах.

Для стандартного электролита, не содержащего дисперсные фазы, в импульсном режиме характерна развитая крупнокристаллическая структура поверхности покрытия с единичными микротрещинами. По мере увеличения продолжительности или количества импульсов можно наблюдать увеличение размеров кристаллитов.

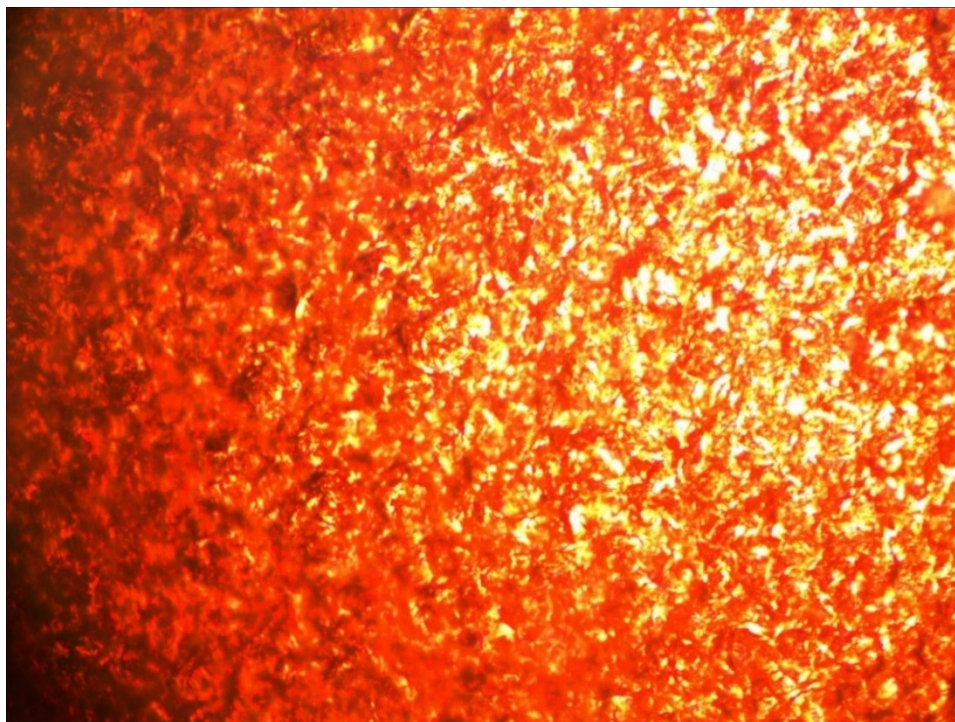


Рисунок 4.11. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при 1 электрофоретическом импульсе продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

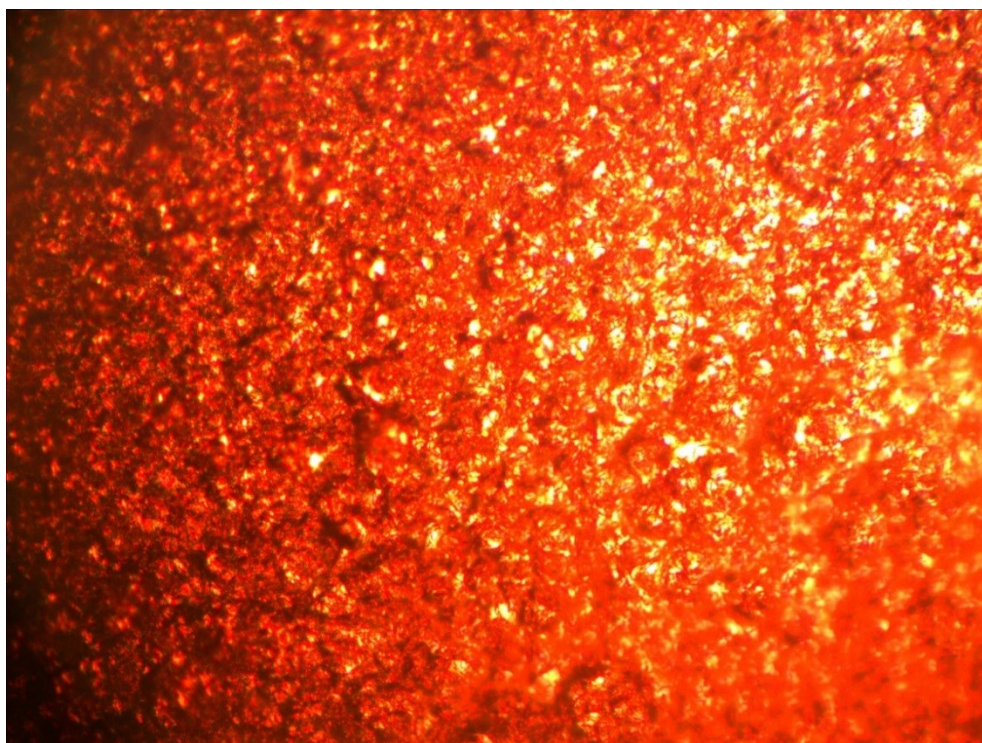


Рисунок 4.12. Микрофотография покрытия, полученного из стандартного электролита хромирования при 3 электрофоретических импульсах продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

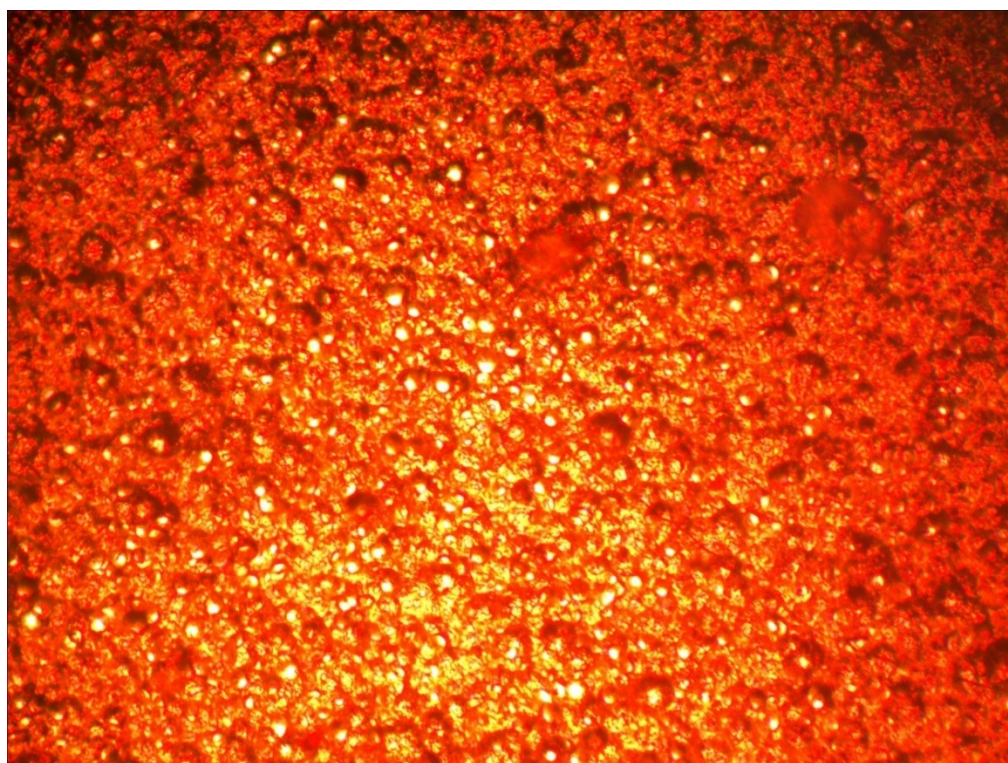


Рисунок 4.13. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением $\text{BN}_{\text{вюрц}}$ при 1 электрофоретическом импульсе продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

В присутствии неэлектропроводной дисперсной фазы вюрцитоподобного нитрида бора наблюдается более мелкокристаллическая структура покрытия, по аналогии со стационарным режимом нанесения, рассмотренным в разделе 3. Однако для поверхности таких покрытий, полученных в импульсном режиме, характерно большее количество сфероидов по сравнению с покрытиями, полученными в стандартном электролите. Морфология осадка включает в себя небольшое количество заращённых в покрытие включений частиц вюрцитоподобного нитрида бора. Поверхность образцов шероховатая и по мере увеличения продолжительности или количества импульсов этот параметр увеличивается.

Для покрытий, полученных в импульсном режиме в электролите, содержащем электропроводную дисперсную фазу TiN , характерно наличие на поверхности образцов металлизированных частиц, причём с увеличением

продолжительности или количества импульсов увеличение общего числа таких объектов заметно даже визуально.

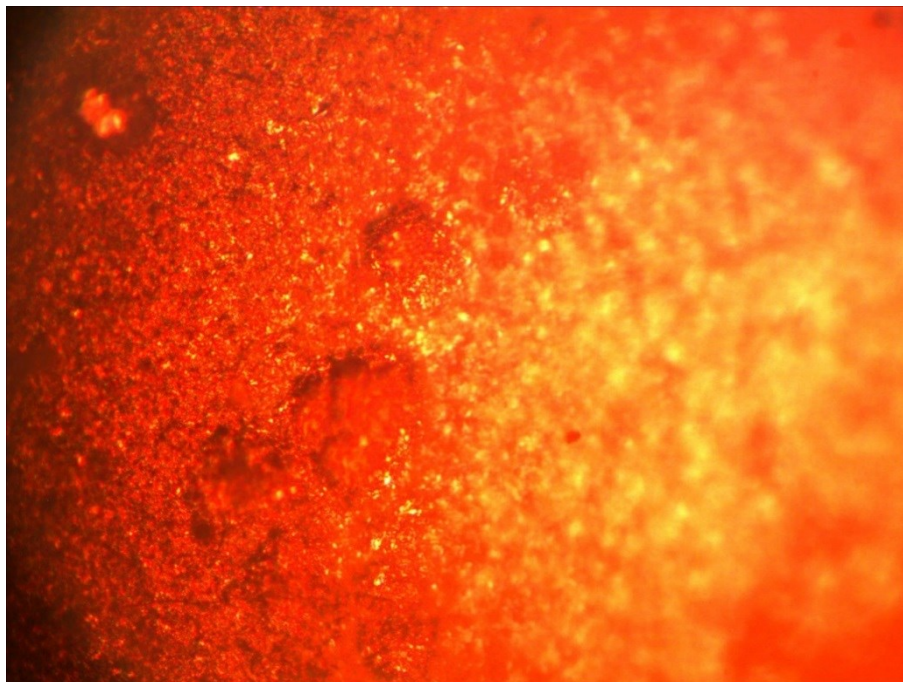


Рисунок 4.14. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при 1 импульсе продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

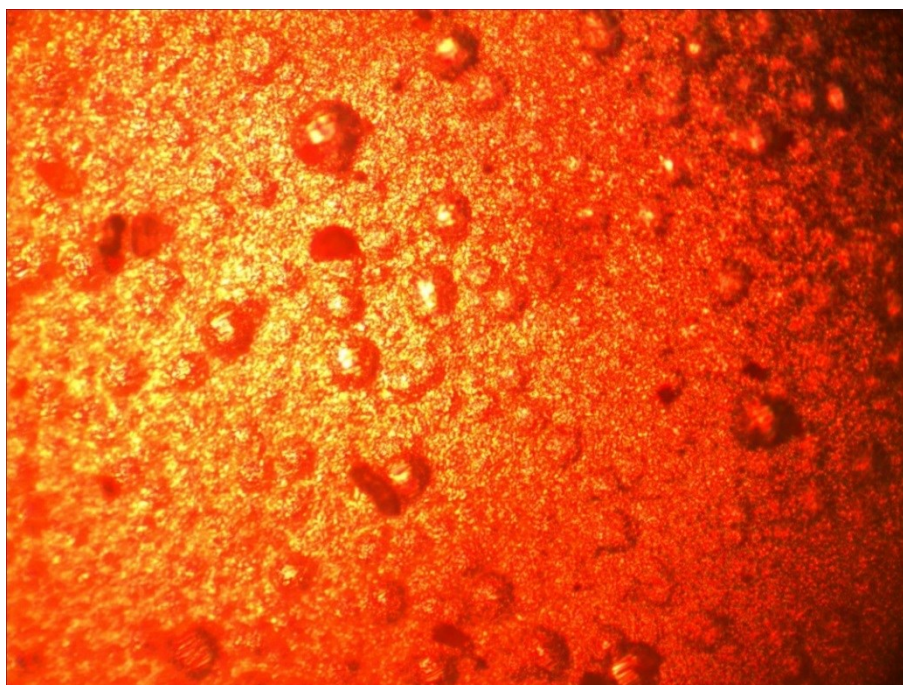


Рисунок 4.15. Микрофотография покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при 3 импульсах продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

4.5. Влияние режима электрофоретических импульсов тока на механические свойства покрытий

4.5.1 Микротвёрдость получаемых покрытий

Применение режима электрофоретических импульсов тока оказывает специфическое влияние на микротвёрдость получаемых покрытий. Экспериментальные результаты измерения этого параметра представлены на Рисунке 4.16. и 4.17. в зависимости от продолжительности и количества импульсов соответственно. Ввиду крайне развитой поверхности, создаваемой в результате применения импульсного режима, микротвёрдость определялась в местах износа покрытия после испытаний образцов на машине продольного трения.

Согласно экспериментальным данным микротвёрдость покрытий, полученных из стандартного электролита, по мере увеличения общего времени обработки образца в импульсном режиме снижается по зависимости, близкой к линейной. По-видимому, в данном случае сказывается влияние микродуговых эффектов на получаемый осадок. Помимо этого, снижение внутренних напряжений, наблюдаемое ввиду отсутствия на таких образцах сетки микротрещин, также может быть причиной снижения микротвёрдости осадка.

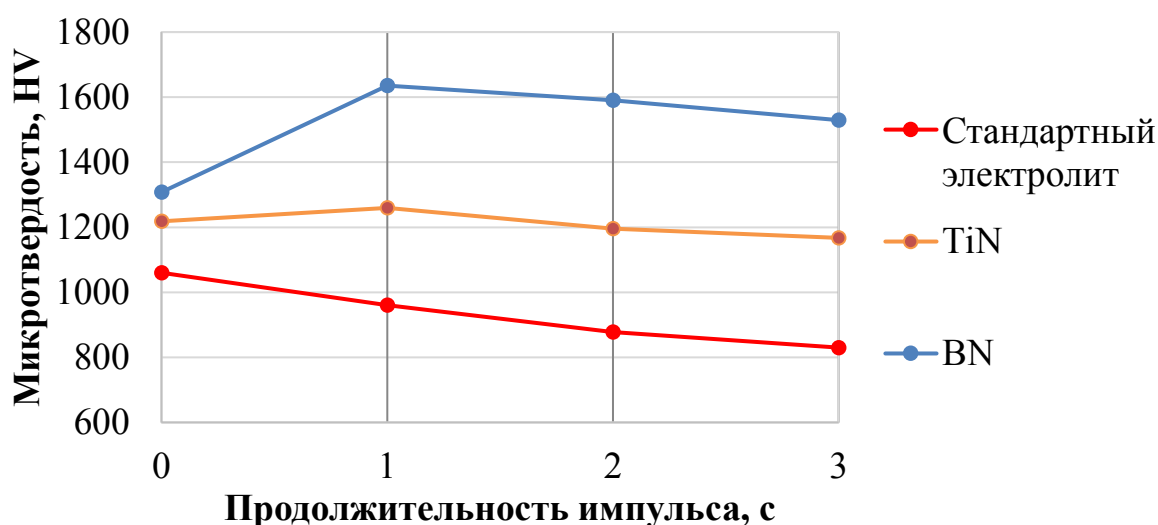


Рисунок 4.16. Зависимость микротвёрдости получаемых покрытий от продолжительности электрофоретического импульса.

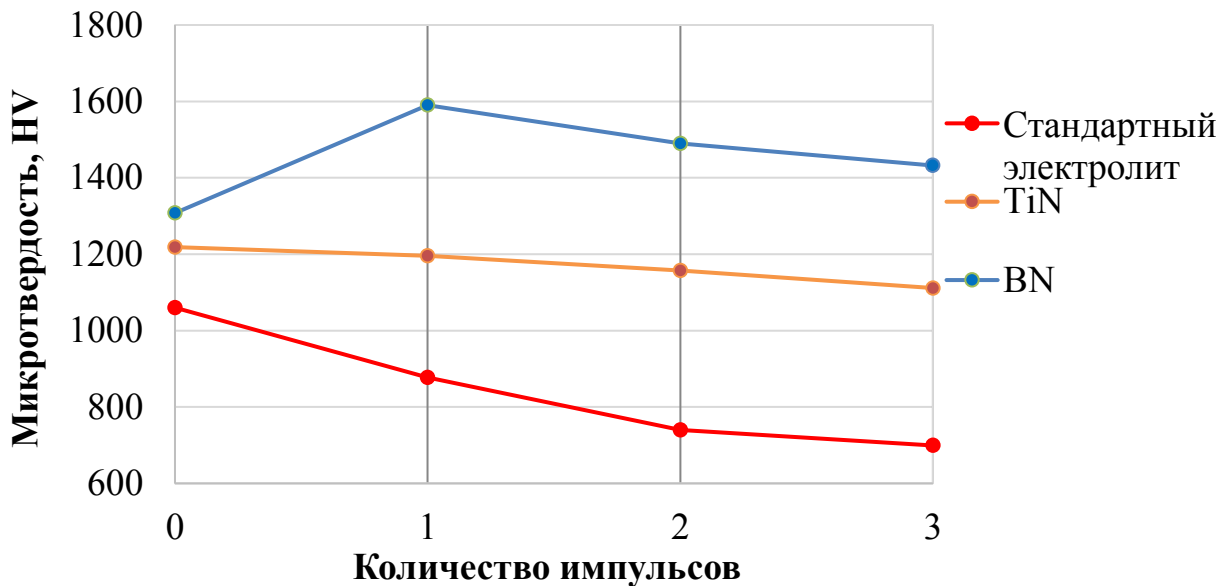


Рисунок 4.17. Зависимость микротвёрдости получаемых покрытий от количества электрофоретических импульсов.

Для образцов, полученных в электролитах с добавлением частиц дисперсных фаз, наблюдаются зависимости, которые проходят через максимальное значение при наименьшем общем времени обработки в импульсном режиме. В этих условиях, микротвёрдость покрытий, полученных в электролите с добавлением электропроводных частиц TiN, повышается на 3,4 % (1260 HV), а для КЭП с включением $BN_{\text{выорц}}$ увеличение микротвёрдости достигает 25% (1635 HV), по сравнению с покрытиями, полученными в стационарных режимах. Вероятно, в данных условиях достигается максимальный положительный эффект от дисперсионного упрочнения покрытия при минимальном негативном воздействии микродуговой составляющей.

4.5.2 Износостойкость получаемых покрытий

Поскольку наиболее важным функциональным параметром для применения хромовых и композиционных хромовых покрытий является их способность к сопротивлению износу, были проведены испытания образцов на линейной машине трения с применением корундового и бронзового контртел, как в условиях сухого износа, так и при трении с принудительной подачей в зону истирания масла. Как показывают результаты эксперимента, приведённые в

Таблице 4.3. и на Рисунке 4.18., применение режима электрофоретических импульсов для образцов из стандартного электролита оказывает негативное влияние на износостойкость покрытий в режиме сухого трения, увеличивающееся по мере роста общего времени импульса.

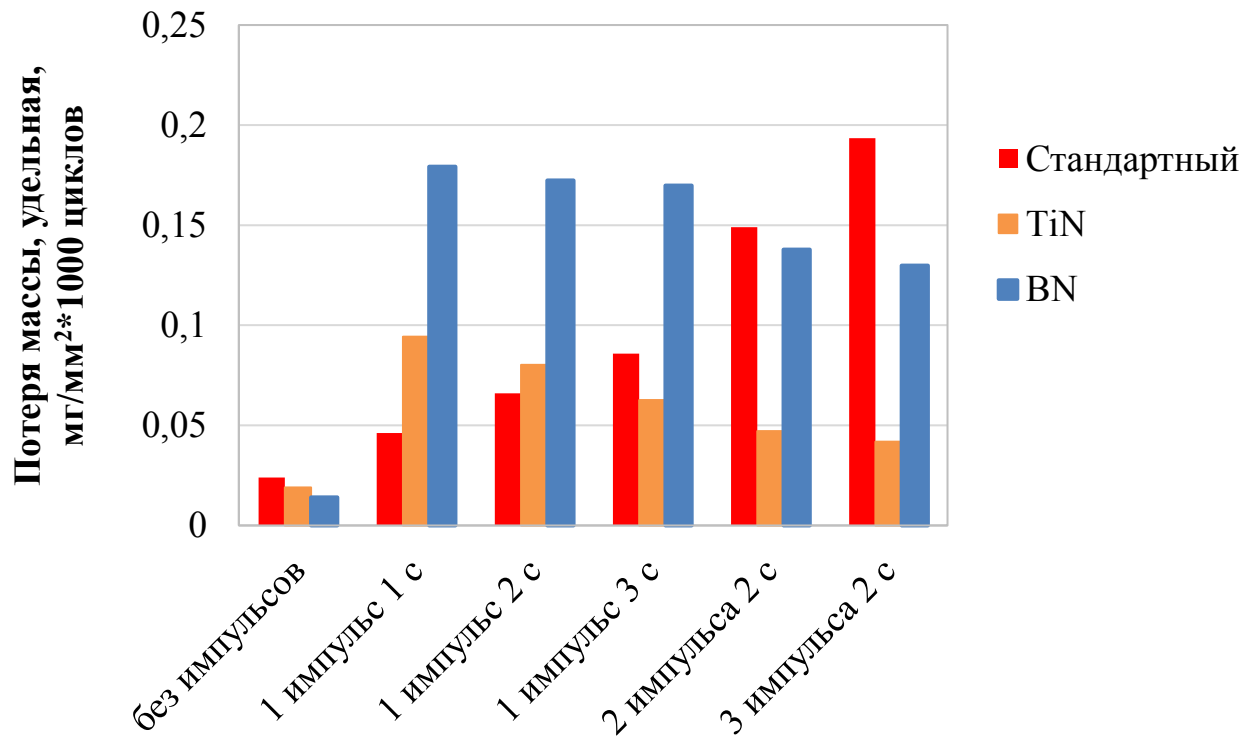


Рисунок 4.18. Удельная потеря массы покрытий при сухом трении (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) в зависимости от продолжительности и количества импульсов.

Наличие дисперсных фаз в электролите становится причиной также гораздо более низких результатов по скорости истирания, чем для покрытий, полученных в стационарных режимах, однако наименьшая износостойкость достигается при наименьшем времени импульса, после чего происходит последовательное её увеличение. Это может иметь несколько причин. Как это было рассмотрено в разделе 3, дисперсные фазы, включённые в покрытие, могут вызывать ускоренный износ КЭП при их отрыве и попадании в зону трения. Структурные изменения в осадке, происходящие в режиме электрофоретических импульсов могут вызывать снижение сцепления дисперсной фазы с хромовой матрицей. Так, в отличие от стационарных режимов, для которых при испытании покрытий

происходил отрыв частиц преимущественно субмикронных размеров, в данных условиях может наблюдаться срыв и более крупных частиц дисперсных фаз.

Разница между результатами для двух типов дисперсных фаз может быть вызвана различной твёрдостью материалов самих частиц. На Рисунке 4.19. и 4.20. представлены микрофотографии износа покрытий, полученных в режиме электрофоретических импульсов для каждого типа дисперсных фаз. Помимо этого, если для электропроводной фазы TiN происходит зарастивание частиц по их поверхности, то для неэлектропроводной фазы $BN_{\text{вюрц}}$ рост осадка происходит вокруг частицы, тем самым придавая ей меньшее сцепление с материалом матрицы покрытия.

Таблица 4.3.

Результаты измерения удельной потери массы покрытий при сухом трении (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) в зависимости от продолжительности и количества импульсов

| Сухое трение, нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$ | | | | | | |
|---|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Показатель | Покрытие в стационарном режиме | 1 импульс 1 с | 1 импульс 2 с | 1 импульс 3 с | 2 импульса 2 с | 3 импульса 2 с |
| Стандартный электролит | | | | | | |
| Удельная потеря массы, $\text{мг/мм}^2 \cdot 1000$ циклов | 0,024 | 0,046 | 0,066 | 0,086 | 0,149 | 0,193 |
| Эквивалентная глубина износа, $\text{мкм}/1000$ циклов | 0,472 | 0,909 | 1,299 | 1,688 | 2,928 | 3,803 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -48,1 | -63,7 | -72,1 | -83,9 | -87,6 |
| TiN | | | | | | |
| Удельная потеря массы, | 0,019 | 0,094 | 0,080 | 0,063 | 0,047 | 0,042 |

| Сухое трение, нагрузка 1,53 Н/мм ² | | | | | | |
|---|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Показатель | Покрытие в стационарном режиме | 1 импульс 1 с | 1 импульс 2 с | 1 импульс 3 с | 2 импульса 2 с | 3 импульса 2 с |
| мг/мм ² *1000 циклов | | | | | | |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,374 | 1,855 | 1,577 | 1,230 | 0,928 | 0,824 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -79,9 | -76,3 | -69,6 | -59,7 | -54,7 |
| BN | | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,014 | 0,179 | 0,172 | 0,170 | 0,138 | 0,130 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,275 | 3,525 | 3,390 | 3,339 | 2,708 | 2,551 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -92,2 | -91,9 | -91,8 | -89,8 | -89,2 |

Испытания, проведённые в условиях подачи смазки, показывают несколько иные результаты (Рисунок 4.21. и Таблица 4.4.). Покрытие, полученное в стандартном электролите именно в импульсном режиме, показывает наилучшую износостойкость, причём при минимальном времени импульса. Данное улучшение свойств покрытия может иметь морфологические причины. Дело в том, что развитая поверхность, создаваемая в импульсном режиме, очевидно, будет иметь большую маслосемкость, чем гладкое трещиноватое покрытие, полученное в стационарном режиме. Однако такое развитие поверхности может вызывать и больший износ контртела, что и наблюдается экспериментально (Рисунок 4.22. и Таблица 4.5). С увеличением времени обработки образца в режиме электрофоретических импульсов, износостойкость покрытия снижается и

достигает значения, близкого к полученному в стационарном режиме, при общем времени импульса 6 с (3 импульса по 2 секунды), что может быть вызвано увеличением влияния микродуговых эффектов.

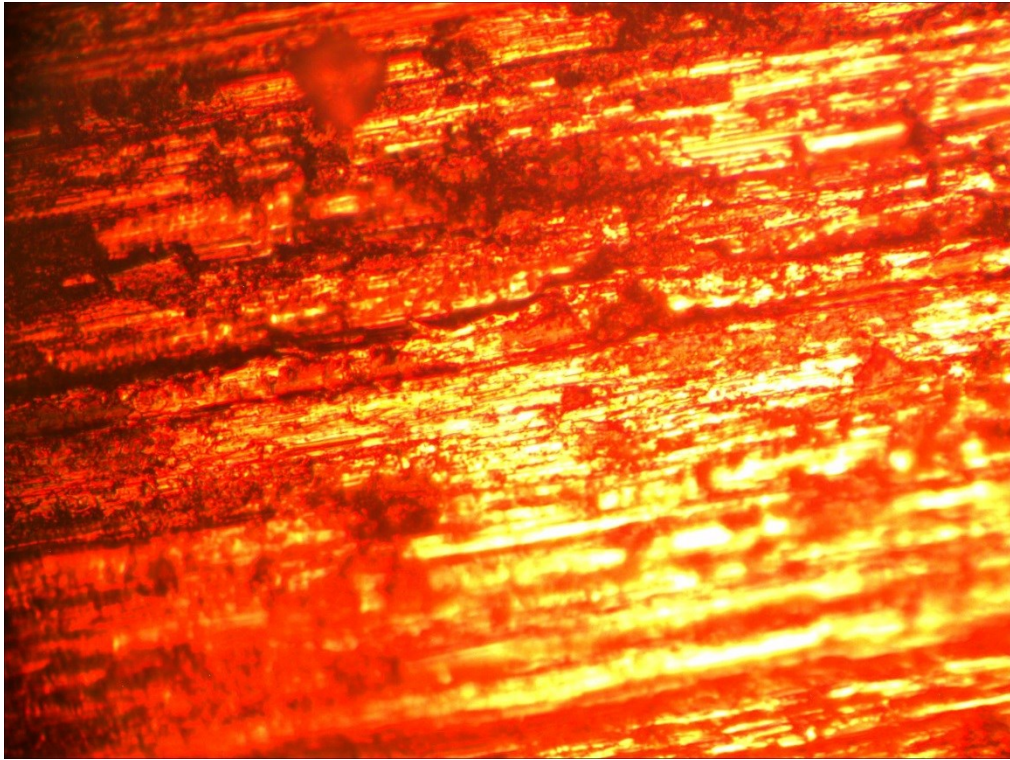


Рисунок 4.19. Микрофотография участка износа покрытия, полученного из электролита с добавлением TiN при 2 импульсах продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

Износ КЭП с $\text{BN}_{\text{вюрц}}$, полученного в импульсном режиме, в условиях смазки значителен, также, как и износ контртела. Недостаточное сцепление увеличенного количества частиц в покрытии, как и в случае сухого трения, может быть причиной низких результатов. Срыв из покрытия частиц дисперсной фазы крайне твёрдых, но не полностью заращённых неэлектропроводных частиц $\text{BN}_{\text{вюрц}}$, может вызвать их попадание в зону трения, а это, в свою очередь, приведёт к быстрому истиранию покрытия и контртела.

В присутствии электропроводной дисперсной фазы TiN, напротив, наблюдаются высокие результаты. Так, износостойкость покрытия, полученного в условиях наибольшего времени импульса максимальна. Лучшее сцепление частиц с покрытием, которое обеспечивается их электропроводностью, большая

маслоемкость поверхности и небольшое различие в микротвёрдости металла матрицы и материала частицы – все эти факторы могут выступать причиной значительного повышения износостойкости такого покрытия.

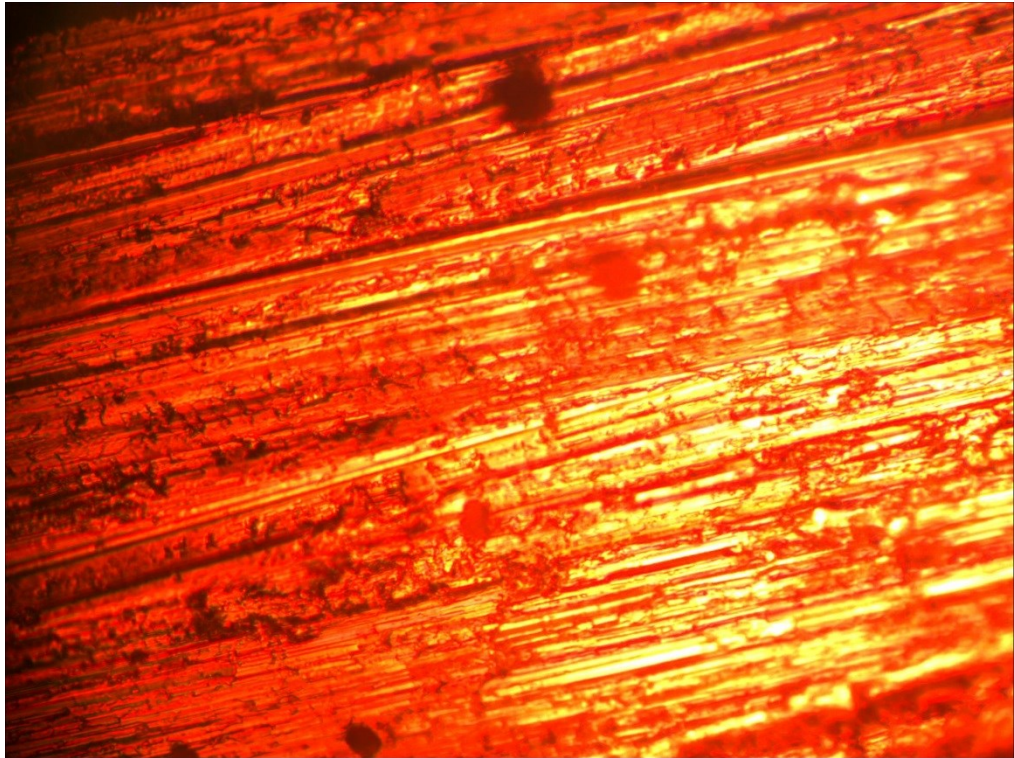


Рисунок 4.20. Микрофотография участка износа покрытия, полученного из электролита с добавлением $\text{VN}_{\text{вюрц}}$ при 2 импульсах продолжительностью 2 с (увеличение в 400 раз).

Таблица 4.4.

Результаты измерения удельной потери массы покрытий при трении в условиях принудительной подачи смазки (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) в зависимости от продолжительности и количества импульсов

| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$, износ покрытия | | | | | | |
|--|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Показатель | Покрытие в стационарном режиме | 1 импульс 1 с | 1 импульс 2 с | 1 импульс 3 с | 2 импульса 2 с | 3 импульса 2 с |
| Стандартный электролит | | | | | | |
| Удельная потеря | 0,015 | 0,004 | 0,006 | 0,008 | 0,012 | 0,016 |

| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка 1,53 Н/мм ² , износ покрытия | | | | | | |
|---|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Показатель | Покрытие в стационарном режиме | 1 импульс 1 с | 1 импульс 2 с | 1 импульс 3 с | 2 импульса 2 с | 3 импульса 2 с |
| массы, мг/мм ² *1000 циклов | | | | | | |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,295 | 0,086 | 0,111 | 0,154 | 0,244 | 0,315 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | 243,9 | 164,9 | 91,3 | 20,7 | -6,5 |
| TiN | | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,013 | 0,017 | 0,015 | 0,007 | 0,003 | 0,001 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,256 | 0,334 | 0,297 | 0,139 | 0,056 | 0,028 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -23,5 | -13,9 | 83,7 | 359,2 | 818,5 |
| BN | | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,009 | 0,011 | 0,014 | 0,021 | 0,023 | 0,038 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,177 | 0,213 | 0,283 | 0,410 | 0,445 | 0,757 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -16,9 | -37,4 | -56,9 | -60,3 | -76,6 |

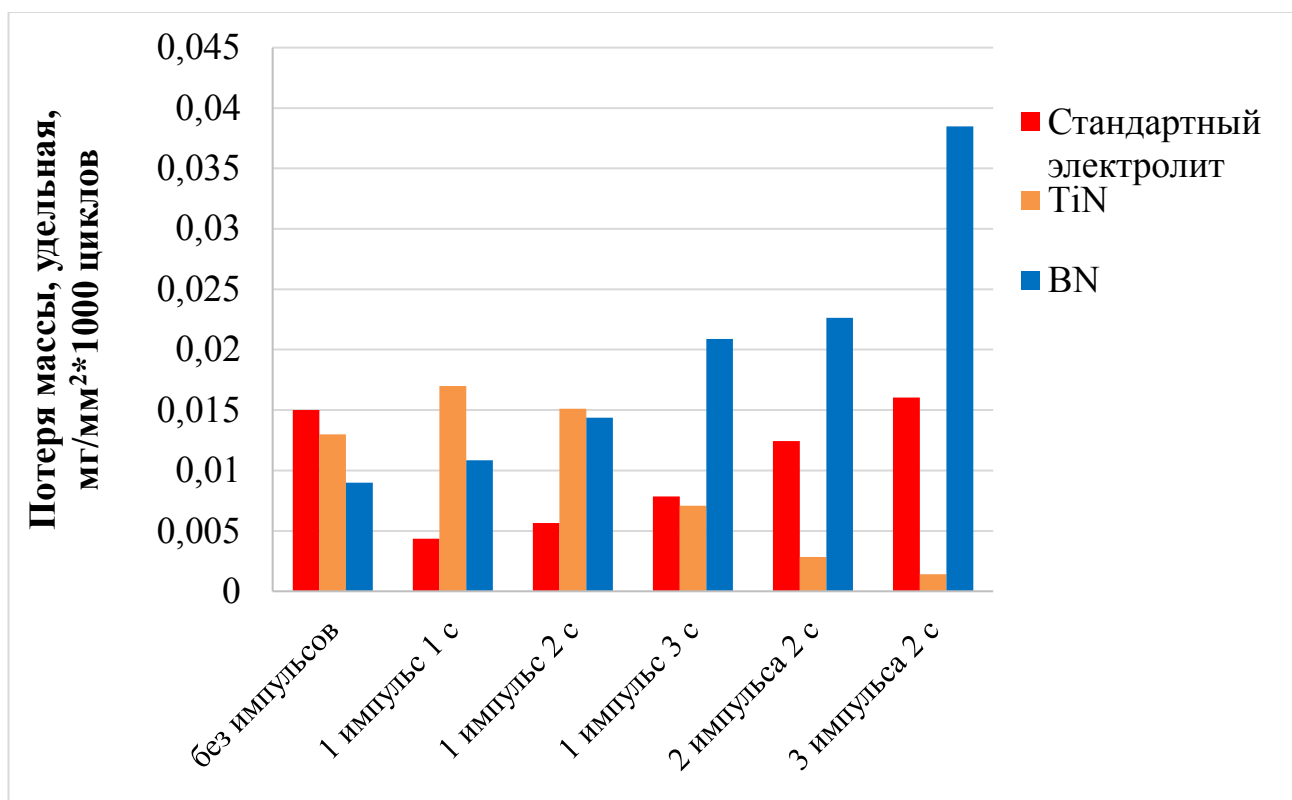


Рисунок 4.21. Удельная потеря массы покрытий при трении в условиях принудительной подачи смазки (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) в зависимости от продолжительности и количества импульсов.

Таблица 4.5.

Результаты измерения удельной потери массы контртела при трении в условиях принудительной подачи смазки (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) в зависимости от продолжительности и количества импульсов

| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$, износ контртела из материала БрКМц3-1 | | | | | | |
|---|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Показатель | Покрытие в стационарном режиме | 1 импульс 1 с | 1 импульс 2 с | 1 импульс 3 с | 2 импульса 2 с | 3 импульса 2 с |
| Стандартный электролит | | | | | | |
| Удельная потеря массы, $\text{мг/мм}^2 \cdot 1000$ циклов | 0,024 | 0,046 | 0,066 | 0,086 | 0,149 | 0,193 |
| Эквивалентная глубина износа, | 0,472 | 0,909 | 1,299 | 1,688 | 2,928 | 3,803 |

| Трение с подачей масла класса по SAE 10W-40, нагрузка 1,53 Н/мм ² , износ контртела из материала БрКМц3-1 | | | | | | |
|--|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Показатель | Покрытие в стационарном режиме | 1 импульс 1 с | 1 импульс 2 с | 1 импульс 3 с | 2 импульса 2 с | 3 импульса 2 с |
| мкм/1000 циклов | | | | | | |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -48,1 | -63,7 | -72,1 | -83,9 | -87,6 |
| TiN | | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,031 | 0,229 | 0,109 | 0,047 | 0,037 | 0,028 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,609 | 4,508 | 2,152 | 0,918 | 0,723 | 0,554 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -86,5 | -71,7 | -33,6 | -15,8 | 9,9 |
| BN | | | | | | |
| Удельная потеря массы, мг/мм ² *1000 циклов | 0,014 | 0,294 | 0,323 | 0,289 | 0,238 | 0,229 |
| Эквивалентная глубина износа, мкм/1000 циклов | 0,275 | 5,788 | 6,344 | 5,676 | 4,680 | 4,508 |
| Изменение износостойкости (отн. станд. эл-та, стац. режим), % | - | -95,2 | -95,7 | -95,2 | -94,1 | -93,9 |

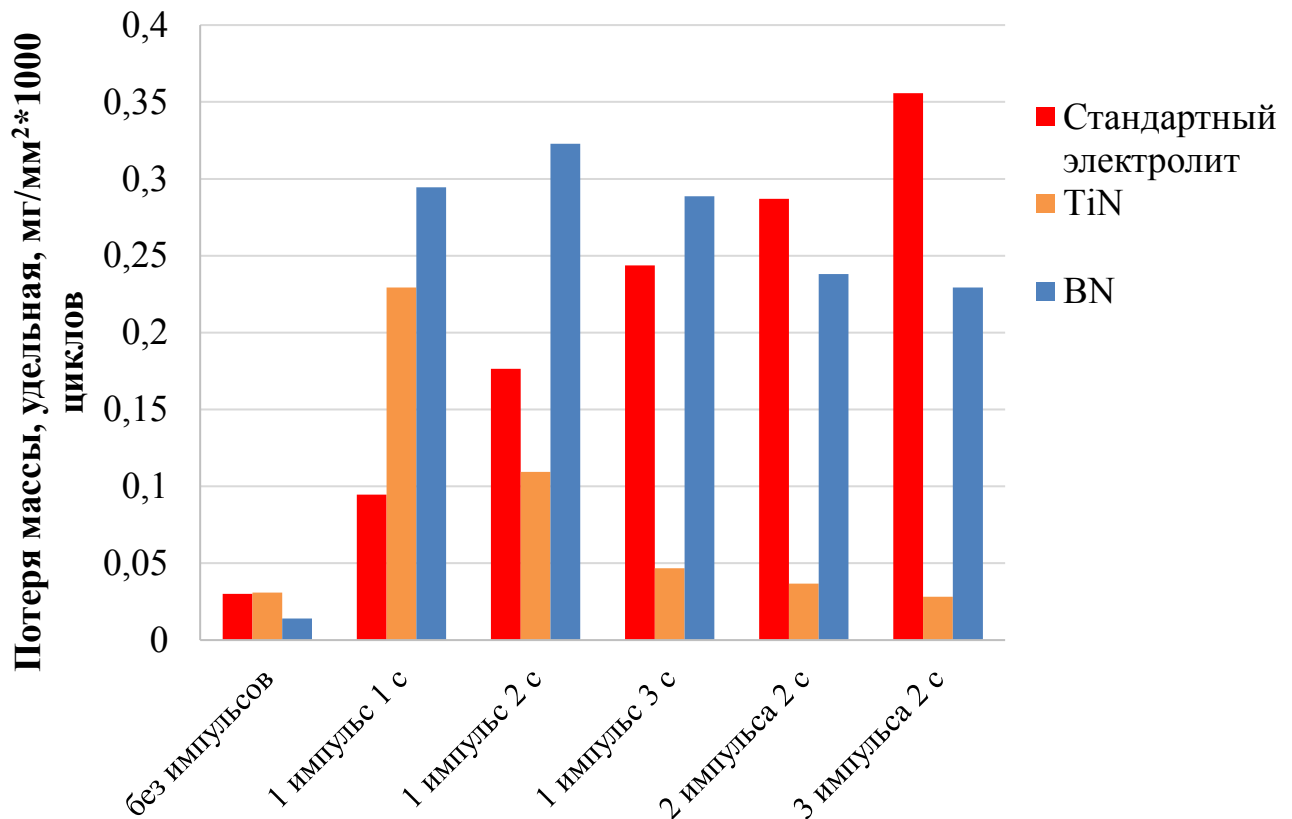


Рисунок 4.22. Удельная потеря массы контртела при трении в условиях принудительной подачи смазки (нагрузка $1,53 \text{ Н/мм}^2$) в зависимости от продолжительности и количества импульсов.

Сводные результаты испытаний покрытий приведены в Таблице 4.6. На основании представленных данных испытаний покрытий можно отметить, что применение электрофоретического режима в стандартном электролите хромирования и электролите с дисперсной фазой TiN обосновано для покрытий, предусматриваемых к работе в условиях смазки и может быть использовано для увеличения срока службы узлов и агрегатов. Применение электрофоретического режима в электролите хромирования с добавлением дисперсной фазы вюрцитоподобного BN не приводит к достижению технического результата.

Таблица 4.6.

Сводные результаты испытаний покрытий

| № электродита | Компонент | Содержание, г/л | Тип и концентрация в электролите дисперсной фазы | Химическая устойчивость дисперсной фазы в электролите | Декоративные свойства покрытия | Характеристики получаемых покрытий | | | |
|---------------|---|-------------------------------|--|---|--------------------------------|------------------------------------|--|---|--|
| | | | | | | Микротвёрдость, HV | Изменение износостойкости при сухом трении (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % | Изменение износостойкости при трении в смазке (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % | Изменение потери массы контртела при трении в смазке (нагрузка 1,53 Н/мм ²), % |
| 1* | CrO ₃ H ₂ SO ₄ Cr ³⁺ (в виде Cr ₂ O ₃) | 240-260 2,4-2,6 2,4-2,6 | - | - | Гладкое, блестящее | 900-1120 | эталон | эталон | эталон |
| 2 | | | - | - | Шероховатое, полуматовое | 700-1060 | -87,6 | 243,9 | 48,1 |
| 3 | | | Вюрцитоподобный VN – 5 г/л | Высокая | Шероховатое, полуматовое | 1300-1635 | -89,2 | -16,9 | 93,9 |
| 4 | | | TiN – 5 г/л | Низкая | Шероховатое, полуматовое | 1110-1260 | -54,7 | 818,5 | -9,9 |

Режим нанесения - стационарный с катодическими импульсами ($i_k = 1200 \text{ кА/дм}^2$) через равные промежутки времени, количество импульсов 1-3, продолжительность импульсов 1-2 с, при активном механическом перемешивании электролита (исследованный тип перемешивания - магнитная мешалка (1600 об/мин), температура электролита, температура электролита 55-58°C, плотность тока в стационарном режиме 50 А/дм²)

* - приведены свойства покрытия, полученного в стационарном режиме нанесения

4.6. Итоги к разделу 4

1. Применение электрофоретических импульсов позволяет значительно увеличить содержание дисперсной фазы в покрытии.

2. Продолжительность электрофоретических импульсов должна быть оптимизирована, ввиду негативного влияния микродуговых эффектов, возникающих в момент импульса, на механические свойства покрытий.

3. Содержание дисперсной фазы зависит от продолжительности и количества электрофоретических импульсов, причём форма зависимостей близка к линейной. Увеличение количества импульсов приводит к большему количеству включений дисперсной фазы, чем увеличение продолжительности импульса.

4. Использование электрофоретических импульсов приводит к развитию поверхности покрытия, что требует корректировки силы тока на ячейке после их проведения.

5. Формирование структуры покрытия при использовании импульсного режима зависит от электропроводности дисперсной фазы. В случае применения неэлектропроводной фазы покрытие формируется вокруг частицы, тогда как для электропроводной фазы характерна металлизация всей поверхности электрода с включёнными частицами.

6. Применение электрофоретических импульсов обеспечивает получение мало трещиноватой морфологии покрытия.

7. Применение электрофоретических импульсов приводит к снижению микротвёрдости покрытий для электролита без частиц, ввиду негативного влияния микродуговой составляющей импульса тока.

8. Применение электрофоретических импульсов в электролитах с дисперсными фазами приводит к увеличению микротвёрдости. Более высокие результаты достигаются при наименьшей продолжительности импульса.

9. Увеличение длины и продолжительности электрофоретических импульсов приводит к снижению трибологических характеристик покрытий, получаемых из стандартного электролита при сухом трении.

10. Применение электрофоретических импульсов в электролитах с дисперсными фазами приводит к снижению износостойкости покрытий в условиях сухого трения, что, вероятно, связано с участием включённых частиц в истирании покрытия. Данный эффект снижается по мере увеличения длины и продолжительности импульсов и, соответственно, увеличения содержания дисперсных фаз.

11. Увеличение длины и продолжительности электрофоретических импульсов приводит к улучшению трибологических характеристик покрытий, получаемых из стандартного электролита в условиях принудительной подачи смазки при наименьшей длине импульса, что вероятно связано с изменением морфологии поверхности покрытия. Данный эффект снижается по мере увеличения длины и продолжительности импульсов. Увеличение длины и продолжительности электрофоретических импульсов приводит к большему износу контртела.

13. Применение электрофоретических импульсов в электролитах с неэлектропроводной высокотвёрдой фазой VN приводит к меньшей стойкости к истиранию покрытия и большему износу контртела в условиях высоких нагрузок и принудительной подачи смазки, вероятно, ввиду морфологических особенностей и недостаточного сцепления фазы с хромом, что приводит к последующему попаданию частиц в зону истирания.

14. Применение электрофоретических импульсов в электролитах с электропроводной фазой TiN приводит к увеличению износостойкости в условиях высоких нагрузок и принудительной подачи смазки и к значительному увеличению износостойкости покрытий (8,2 раза) и снижению истирания контртела. Данный эффект достигается при наибольшем количестве электрофоретических импульсов.

15. Сводные результаты проведённых испытаний покрытий приведены в Таблице 4.6. На основании представленных данных можно отметить, что применение электрофоретического режима в стандартном электролите хромирования и электролите с дисперсной фазой TiN обосновано для покрытий, предусматриваемых к работе в условиях смазки. Применение электрофоретического режима в электролите хромирования с дисперсной фазой вюрцитоподобного BN не имеет технического смысла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы

1. Разработаны условия электроосаждения композиционных хромовых покрытий из стандартного электролита хромирования, содержащих дисперсные фазы вюрцитоподобного BN, TiN, и WC и обладающих повышенными функциональными свойствами.

2. Массовое содержание частиц дисперсной фазы в покрытии, осаждённом в стационарном режиме, максимально при плотности тока 60 А/дм^2 для всех исследованных КЭП. Наибольшее массовое содержание дисперсной фазы наблюдается в случае применения субмикронных электропроводных частиц WC – $3,5 \% \text{ масс.}$

3. Дисперсные частицы в электролите оказывают воздействие на состояние приэлектродной плёнки, что вызывает снижение выхода по току хрома и оказывает влияние на физико-механические свойства осадков. Степень воздействия зависит от электропроводности и размеров дисперсной фазы.

4. В электролите хромирования частицы вюрцитоподобного BN и детонационных алмазов оказываются устойчивыми, а фазы TiN и WC подвержены поверхностному окислению. Поверхность частиц исследованных дисперсных фаз гидрофильна, а знак заряда поверхности – положительный. Ввиду высокой ионной силы раствора происходит коагуляция частиц дисперсной фазы, что приводит к увеличению фактических размеров частиц.

5. Введение в электролит всех типов дисперсных фаз приводит к улучшению трибологических характеристик в условиях сухого трения и малых нагрузок ($0,45 \text{ Н/мм}^2$) для покрытий, получаемых в стационарном режиме. Максимальный эффект (до 3 раз) был получен для фазы $\text{BN}_{\text{вюрц.}}$. В условиях высоких нагрузок использование дисперсных фаз субмикронного размера приводит к снижению износостойкости, а использование дисперсных фаз

микронного размера – к её увеличению (до 1,67 раз для BN). В условиях подачи смазки для покрытий с частицами дисперсных фаз микронного размера происходит наиболее существенное улучшение износостойкости (для $BN_{\text{вюрц}}$ - в 1,6 раз увеличение износостойкости покрытия, в 1,92 раза уменьшение суммарной потери массы пары трения).

6. Применение электрофоретических импульсов позволяет значительно увеличить (до 15,3 %_{масс}) содержание включений дисперсных фаз в покрытии и осуществлять управление их количеством. Более эффективное влияние на количество включений оказывает увеличение количества импульсов, чем увеличение их продолжительности. Микродуговые эффекты, возникающие при использовании продолжительных электрофоретических импульсов, приводят к снижению функциональных характеристик осадков. Для осаждения качественных покрытий необходимо минимизировать возможность проявления данных эффектов.

7. Применение катодных электрофоретических импульсов тока в электролитах с дисперсной фазой BN приводит к снижению, а дисперсной фазы TiN к значительному увеличению (в 8,2 раза) износостойкости покрытия в условиях высоких нагрузок и принудительной подачи смазки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнер, В.И. Защитные покрытия металлов. – М. : Metallurgiya, 1974.– 559 с.
2. Солодкова, Л.Н., Кудрявцев, В.Н. Электролитическое хромирование. – М. : Глобус, 2007.– 191 с.
3. Liebreich, E. // J. Elektrochem. – 1921. – 27, 94. – P. 452; 1923. – 29. – P. 208; 1934. – 44. – P. 73.
4. Kasper, Ch. // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1932. – 9. – P. 353; 1935. – 14. – P. 693.
5. Muller, E. // Z. Elektrochem. – 1926. – 32. – P. 399; 1944. – 50. – P. 172; // Archiv f. Metallkunde. – 1945. – 2. – P. 110.
6. Feigl, H., Knorr, C.A. // J. Elektrochem. – 1959. – 63. – P. 59.
7. Gerischer, H., Kappel, M. // J. Phys. Chem. N.F. – 1956. – 258. – с. 8; // J. Electrochem. – 1957. – 61. – 463; 1960. – 64. – 235.
8. Frey, M., Knorr, C.A. // J. Elektrochem. – 1956. – 1093. – 60.
9. Breiter, M., Feigl, H., Knorr, C.A. // J. Elektrochem. – 1956. – 60. – 1089.
10. Weiner, R., Schiele, C. // J. Phys. Chem, N.F. – 1960. – 26, 248; Metalloberflache. – 1960. – 14. – 357.
11. Ваграмян, А.Т., Усачев, Д.Н. // Ж. Физ. Хим. – 1958. – 32. – С. 1900.
12. Ваграмян, А.Т., Соловьева, З.А. Итоги науки и техники. Электрохимия. Москва: ВИНТИ, 1960. – 1. – 166 с.
13. Matulis, Yu. Bright Electrolytic Coatings. – Vilnius, 1959. – 146 p.
14. Римджуйте, Д.К., Митскус, М.А., Матулис, Ю.Ю. Труды академии наук литовской ССР. – 1959. - В 4(20). – 91 с.
15. Шлугер, М.А., Казаков, В.А. // Ж. Прикладн. Химии. – 1960. – 33. – 644, 1355.
16. Saiddington, J.C., Hoey, R. // J, Electrochem, Soc. – 1970. – 117. – 1011.

17. Мочов, А.Г., Савельев, С.А., Карнаев, Н.А. // Ж. Электрохимия. – 1972. – 8. – 576.
18. Шлугер, М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. – Москва: Машгиз, 1961.– 16 с.
19. Hoare, J.P. // J. Electrochem. Soc. – 1979. – 126, 190; 1983. – 130. – 1475.
20. Hoare, J.P. // Electrochim. – Acta, 1952. – 27. – 1751.
21. Hoare, J.P. Proc. Symp. of Electrodeposition Technology, Theory and Practice // Electrochem. Soc. – 1994. – 233.
22. Z.A. Solovyeva // J. Plat. And Surf. Finish. – 1998. – P. 87–95.
23. Snavely, C.A. // Trans. Electrochem. Soc. – 1947. – 92. – 537.
24. Немнонов, С.А. // Ж. Техн. Физик. – 1948. – 18. – 239.
25. Проскурников, А.А., Крылов, Е.И. // Ж. Неорганич. Хим. – 1965. – 10. – 1017.
26. Проскурников, А.А., Крылов, Е.И. // Ж. Неорганич. Хим. – 1967. – 12. – 867.
27. Sargent, G.R. // Trans. Armer. Electrochem.Soc. – 1920. – V.37. – P. 479.
28. Лайнер, В.И., Кудрявцев, Н.Т. Основы гальваностегии. – М.-Л. : ЦветМет, 1936.– 368 с.
29. Кудрявцев, Н.Т. Гальванотехника. – Гизлегпром, 1940.– 284 с.
30. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М. : Химия, 1979.– 352 с.
31. Левитский, Г.С. Хромирование деталей машин и инструмента. – К.-М. : Машгиз, 1956.– 265 с.
32. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. / Под. ред. М.А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985.– 240 с.
33. Вейнер, В. Гальваническое хромирование. Перевод с немецкого. – М. : Машиностроение, 1964.– 152 с.
34. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 1998.– 302 с.

35. Фомичев, В.Т., Озеров, А.М. Сб. Твердые износостойкие гальванические покрытия – М. : МДНТП, 1980.– 15 с.
36. Москвичева, В.В., Фомичев, В.Т., Остроухов, С.Б., Озеров, А.М. Сб. Твердые износостойкие гальванические покрытия. – М. : МДНТП, 1980.– 18 с.
37. Unruh, J.N. // M. Galvanotechnik. – 2005. – 96, №12. – P. 2858.
38. Молчанов, В.Ф. Хромирование в саморегулирующихся электролитах. – Киев: Техніка, 1972.– 155 с.
39. Johnson, J.J. Пат. 3 337430 США, 1967.
40. Дробанцева, Н.Т., Сысоев, Н.П. // ЖПХ. – 1956. – 29. – С. 589.
41. Иванова, Н.Д., Зосимович, Д.П. // Укр.хим.ж. – 1969. – 35, №10. – С. 1105.
42. Metal Finishing. Guidebook and Directory Issue // Metal Finishing magazine. – 2004. – V.102.– 870 p.
43. Пат. 933906 ФРГ, 1956. – N2.
44. Шрейдер, А.В. Теория и практика электролитического хромирования. Сб. докладов. – М. : Изд. АН СССР, 1957.– 77 с.
45. Покровская, Г.А. Современное состояние процессов хромирования черных и цветных металлов. – Киев, 1975.– 32 с.
46. Hovestad, A., Janssen, L.J.J. // J. Appl. Electrochem. – 1994. – 25. – 519.
47. Morales, A. L. Electrodeposited Metal Matrix Nanocomposites as Thin Films and High Aspect Ratio Microstructures for MEMS. PhD thesis submitted to the department of Chemical Engineering Louisiana State University. – 2006.
48. Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C. // Surf. Coat.Tech. – 2006. – 201. – 371.
49. Roos, J.R., Celis, J.P., Fransaer, J., Buelens, C. // J. Metals. – 1990. – 42. – 60.
50. Buelens, C., Fransaer, J., Celis, J.P., Roos, J.R. // Bull. Electrochem. – 1992. – 8. – 371.
51. Greco, V.P., Baldauf, W. // Plating. – 1968. – 55. – 250.
52. Periene, N., Cesuniene, A., Taicas, L. // Plat. Surf. Finish. – 1993. – 80. – 73.

53. Chang, Y.S., Lee, J.Y. // Mater. Chem. Phys. – 1988. – 20. – 309.
54. Grazen, A.E. // Iron Age. – 1958. – 183. – 94.
55. Mathis, F., Pierragi, B., Lavelle, B., Criqni, B. Proceedings 24th ISATA. – Florence, 1991.– 171 p.
56. Roos, J.R., Proceedings INCEF'86. – Bangalore, 1988.– 382 p.
57. Tomaszewski, T.W., Clauss, R.J., Brown, H. // Proc. Am. Electroplaters. Soc. – 1963. – 50. – 169.
58. Ramesh Babu, G.N.K., Mohammed Yusuf, M. // Mat. Chem. Phys. – 1993. – 36. – 134.
59. Watson, S.W. // J. Electrochem. Soc. – 1993. – 140. – 2235.
60. Fink, C.G., Prince, J.D. // Trans. Am. Electrochem. Soc. – 1928. – 54. – 315.
61. Williams, R.V., Martin, P.W. // Trans. Inst. Met. Finish. – 1964. – 42. – 182.
62. Keddam, M., Senyarich, S., Takenouti, H., Bernard, P. // J. Appl. Electrochem. – 1994. – 24. – 1037.
63. Anani, A., Mao, Z., Srinivasan, S., Appleby, A.J. // Appl. Electrochem. – 1991. – 21. – 683.
64. Fransaer, J., Celis, J.P., Roos, J.R. // J. Electrochem Soc. – 1992. – 139. – 413.
65. Сайфуллин, Р.С., Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. – М. : Химия, 1972.– 168 с.
66. Modern Aspects of Electrochemistry. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005. – Vol. 38.
67. Guglielmi, N. // J. Electrochem Soc. – 1972. – 119. – 1009.
68. Celis, J.P., Roos, J.R., Buelens, C. // J. Electrochem Soc. – 1987. – 134. – 1402.
69. Hwang, B.J., Hwang, C.S. // J. Electrochem Soc. – 1993. – 140. – 979.
70. Kriapper, A.M.J., Foster, J. // Trans. Met. Finish. – 1974. – 52. – 87.
71. Guo, H., Qin, Q., Wang, A. // Proc.-Electrochem. Soc. – 1988. – 88-18. – 46.
72. Valdes, J.L. // J Electrochem Soc. – 1987. – 134. – P. 223.

73. Vereecken, P.M., Shao, I., Searson, P.C. // *J Electrochem Soc.* – 2000. – 147. – 2572.
74. Shao, I., Vereecken, P.M., Cammarata, R.C., Searson, P.C. // *J. Electrochem Soc.* – 2002. – 149. – P.610.
75. Bercot, P., Pena-Munoz, E., Pagetti, J. // *Surf Coat Tech.* – 2002. – 157. – 282.
76. Sautter, F.K. // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – 110. – 557.
77. Helle, K. Report AKZO Research. – Arnhem, 1993.
78. Lee, C.C., Wan, C.C. // *3". Electrochem. Soc.* – 1930. – 135. – 1930.
79. Yeh, S.H., Wan, C.C. // *J. Appl. Electrochem.* – 1994. – 24. – 993.
80. Celis, J.P., Roos, J.R., Buelens, C. // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – 134. – 1402.
81. Bazard, R., Boden, P.J. // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 1972. – 50. – 63.
82. Cells J.P., PhD thesis. – Leuven: Catholic University, 1976.
83. Celis, J.P., Roos, J. R. // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – 124. – 1508.
84. Narayana, R., Narayana, B.H. // *Rev. Coatings Corrosion.* – 1981. – 128. – 1704.
85. Narayan, R., Chattopadhyay, S. // *Surf. Technol.* – 1982. – 16. – 227.
86. Suzuki, Y., Asai, O. // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – 134. – 1905.
87. Graydon, J.W., Kirk, D.W. // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – 137. – 2061.
88. Verelst, M., Bonino, J.P., Rousset, A. // *Mat. Sci. Eng.* – 1991. – A135. – 51.
89. Hayashi, H., Izumi, S., Tari, I. // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – 140. – 362.
90. Bartlett, P.K.N. Industrial training report AKZO. – Arnhem, 1980. – c.10-39.
91. Brandes, E.A., Goldthorpe, D. // *Metallurgia.* – 1967. – 76. – 195.
92. Buelens, C., Celis, J. P., Roos, J. R. // *J. Appl. Electrochem.* – 1983. – 13. – 541.
93. Tomaszewski, T.W., Tomaszewski, L.C., Brown, H. // *Plating.* – 1969. – 56. – 1234.
94. Lakshminarayanan, G.R., Chen, E.S., Sautter, F.K. // *Plat. Surf. Finish.* – 1976. – 63. – 38.

95. Buelens, C., PhD thesis. – Leuven: Catholic University of Leuven, 1984.
96. Roos, J.R., Celis, J.P. Proceedings AESF'84. – New York, 1984. – P.1.
97. Watson, S.W., Waiters, R.P. – 1991. – 138. – 3633.
98. Suzuki, Y., Wajima, M., Asai, O. – 1986. – 133, 259.
99. Sonneveld, P.J., Visscher, W., Barendrecht, E. // J. Appl. Electrochem. – 1990. – 20. – 563.
100. Gibbons, D.W., Muller, R. H., Tobias, C.W. // J. Electrochem. Soc. – 1991. – 138. – 3255.
101. Webb, P.R., Robertson, N.L. – 1994. – 141. – 669.
102. Helle, K. Proceedings, 4th International Conference Inorganic Coating Science and Technology. – Athens, 1978. – 264.
103. Meguno, K., Ushida, T., Hiraoka, T., Esumi, K. // Bull. Chem. Soc. – Jpn., 1987. – 60. – 89.
104. Saifullin, R.S., Khalilova, R. G. // J. Appl. Chem. – USSR, 1970. – 43. – 1274.
105. Daimler-Benz. Pat. №2999798 USA, 1955.
106. Молчанов, В.Ф. Получение комбинированных покрытий при хромировании // Науч.-произв. Бюллетень. Маш. – Киев: ИТИ, 1964. – №4.
107. Молчанов, В.Ф., Аюпов, Ф.А., Вандышев, В.А. Электролит для хромирования // Тех. и вооруж. – Киев, 1974. – №10.
108. Молчанов, В.Ф., Аюпов, Ф.А., Вандышев, В.А., Дзицюк, В.М. Комбинированные электролитические покрытия. – Киев: Техн., 1976.– 174 с.
109. Молчанов, В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. – Киев: Техн., 1979.– 228 с.
110. Молчанов, В.Ф. Восстановление и упрочнение деталей автомобилей хромированием. – М. : Транспорт, 1981.– 174 с.
111. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003.– 343 с.

112. Тюриков, Е.В. Свойства хромовых покрытий, полученных в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия // Коррозия: материалы, защита. –2007. – №11. – С. 33–37.
113. Головачева, И.П., Пушкарева, С.А., Помосов, А.В. Влияние хрома и корунда на электровосстановление хромовой кислоты // Защита металлов. – 1986.
114. Vashenko, S.V., Soloveva, Z.A. // Electrodep., Surf. Treat. – 1994. – 4, 45.
115. Антропов, Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – Киев: Техника, 1986.– 200 с.
116. Сайфуллин, Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин. – М. : Химия, 1972.– 168 с.
117. Сайфуллин, Р.С. Композиционные материалы и покрытия / Р.С. Сайфуллин. – М. : Химия, 1977.– 272 с.
118. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфуллин. – М. : Химия, 1983.– 304 с.
119. Сайфуллин, Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Р.С. Сайфуллин. – М. : Химия, 1990.– 240 с.
120. Сайфуллин, Р.С. Композиционные электрохимические покрытия. Современные исследования казанских химиков / Р.С. Сайфуллин, И.А. Абдуллин // Российский химический журнал. – 1999. – Т. 63, №3-4. – С. 63–67.
121. Сайфуллин, Р.С. Адсорбция и межмолекулярное взаимодействие при образовании композиционных электрохимических покрытий / Р.С. Сайфуллин, Р.Е. Фомина, А.Р. Сайфуллин, Г.Г. Садреева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 1. – С. 8–11.
122. Полукаров, Ю.М. Исследование процесса зарастания инертных частиц, лежащих на горизонтальном катоде / Ю.М. Полукаров, В.В. Гринина // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 27–30.
123. Полукаров, Ю.М. Исследование прилипания частицы стекла к катоду при электроосаждении металлов / Ю.М. Полукаров, Л.И. Лямина, Н.И. Тарасова // Электрохимия. – 1978. – Т.14, № 10. – С. 1468–1472.

124. Гурьянов, Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. – Кишинев: Штиинца, 1985.– 240 с.
125. Жендарева, О.Г., Мухина, З.С. Анализ гальванических ванн. – М. : Химия, 1970.– 139 с.
126. Виноградов, С.Н., Шумилина, Н.И. Электроосаждение сплава палладий-кадмий из аммиачно-трилонатного электролита // Защита металлов. – 1976. – Т.12., №.4. – С. 482–484.
127. Виноградов, С.Н., Перелыгин, Ю.П., Киреев, С.Ю. Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. 19, № 3. – С. 53–56.
128. Shirley, D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 4709–4713.
129. Wagner, C. D., Davis, L. E., Zeller, M. V., Taylor, J. A., Raymond, R. H., Gale, L. H. Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis // Surf. Interface Anal. – 1981. – 3. – 211 p.
130. Thermo Electron Corporation. Nicolet 380 User Manual. – 2007.
131. Методическое руководство по выполнению лабораторных работ на базе ИК-Фурье спектрометра NICOLET 380. – М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010.
132. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии: пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для студентов-дипломников кафедры органической химии / Б.Н. Тарасевич. – М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012.
133. National Institute of Standards and Technology. U.S. Department of Commerce. IR-spectrum Database – URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.html.
134. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М. : Химия, 1982.–400 с.
135. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М. : Химия, 1986.–216 с.

136. Ваграмян, А.Т., Жамаргорцяц, М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. – М. : Наука, 1969.–199 с.
137. Самсонов, Г.В., Нешпор, В.С, Хренова, Л.М. Твёрдость и хрупкость металлоподобных соединений // Физика металлов и металловедение. – 1959. – 8, №4. – С. 622.
138. Вигдорович, В.Н., Нашельский, А.Я. О методике измерения микротвёрдости и ее зависимости от состава хрупких материалов // Порошковая металлургия. – 1963. – №2(14). – С. 43.
139. Vinokurov, E.G., Arsenkin, A.M., Grigorovich, K.V., Bondar, V.V. Electrodeposition and physico-mechanical properties of chromium coatings modified with disperse particles // Protection of Metals. – 2006. – 42(3). – P. 290–294.
140. Drop Shape Analyzer – DSA25. The precision basic instrument for wetting investigations. – URL: <https://www.kruss.de/products/contact-angle/dsa25/drop-shape-analyzer-dsa25/.html>.
141. Иванова, Н.Д., Иванов, С.В. Электрохимические бифункциональные системы // Усп. хим. – 1993. – т. 62., вып.10. – С. 963–974.
142. Дуда Т. М., Ткач В. Н. Фазовый состав и поверхностные свойства субмикро- и микропорошков кубического нитрида бора // Сверхтвёрдые материалы. – 2007. – № 6. – С. 78–85.
143. Богорад, Л.Я. Хромирование на токе обратной переменной полярности. – Л.: ЛНДТП, 1957.
144. Памфилов, А.В., Лопушанская, А.И., Гру, Б.А. // Укр.х.ж. – 1960. – 24.№1. – С. 31.