

Получение и свойства многослойных электрохимических покрытий

В. Н. Целуйкин, Е. А. Василенко, Г. В. Целуйкина

Получены многослойные электрохимические покрытия никель + никель-хром и железо + никель-хром. Исследована кинетика электроосаждения данных покрытий. Изучены физико-механические свойства многослойных покрытий по сравнению с однослойными никель-хромовыми покрытиями.

Ключевые слова: многослойные электрохимические покрытия, кинетика, микротвердость, коэффициент трения скольжения.

Введение

Один из эффективных методов модифицирования металлических поверхностей — электрохимическое осаждение покрытий на основе различных металлов и сплавов [1–3]. Для этих целей такжз могут быть использованы многослойные электрохимические покрытия. Нанесение подслоя позволяет сгладить дефекты подложки и обеспечить формирование плотного мелкозернистого верхнего слоя. Данные покрытия, вследствие различной структуры отдельных слоев, обладают улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с однослойными покрытиями.

Цель работы — получение многослойных электрохимических покрытий никель + никель-хром и железо + никель-хром, исследование процесса их электроосаждения и физико-механических свойств данных покрытий.

Методика эксперимента

Осаждение покрытий никель-хром толщиной 20 мкм проводили из электролита состава, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 150; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 30; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 40; H_3BO_3 — 20.

Для осаждения никеля (4 мкм) использовали следующий электролит, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 160; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 30–40; H_3BO_3 — 25–40; Na_2SO_4 — 60–80.

Электролитическое железо (4 мкм) получали из раствора состава, г/л: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 200–250; KCl — 100–120; HCl — 2–3.

Электроосаждение покрытий проводили на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С. Адгезию полученных покрытий оценивали, нанося сетку царапин (ГОСТ 9.302-79).

Электрохимические измерения осуществляли на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Измерения микротвердости покрытий выполняли на приборе ПМТ-3. В электролитические осадки статически вдавливали четырехгранную алмазную пирамиду под нагрузкой 100 г. Расстояние между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. На основании проведенных исследований определяли величину диагонали восстановленного отпечатка. Число твердости рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{1854 P}{d^2},$$

где P — нагрузка на пирамиду, кг; d — среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм. Число твердости рассчитывали на основании данных трех параллельных экспериментов.

Коэффициент трения скольжения электроосажденных покрытий f определяли по формуле:

$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} = \text{tg}\alpha,$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на исследуемую поверхность, α — угол при котором начинается скольжение контртела по поверхности образца.

В качестве контртела использовали стальной образец массой 1 г. Схема измерения коэффициента трения скольжения приведена в [4].

Результаты и их обсуждение

Потенциостатические исследования процесса электроосаждения покрытия никель-хром показали, что форма $i - t$ -кривых не зависит от величины потенциала и времени поляризации (рис. 1). В начальный момент поляризации происходит резкое падение плотности тока и далее процесс протекает с постоянной скоростью.

Анализ начальных участков $i - t$ -кривых в координатах $i - 1/t^{1/2}$ показал, что полученные прямые не проходят через начало координат (рис. 2). Это свидетельствует о протекании на межфазной границе гетерогенной химической реакции. Такой реакцией может быть адсорбция разряжающихся гидратированных ионов хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а также гидроксидов хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, вероятность образования которых следует из величины pH приэлектродного слоя, которая изменяется в пределах от 4 до 8 единиц (рис. 3).

На основании потенциостатических исследований [5] была рассчитана величина адсорбции при электроосаждении покрытий никель-хром. Адсорбция лежит в пределах $1,1 \cdot 10^{-5} - 8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см² (основа — сталь 45), $4,8 \cdot 10^{-5} - 5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/см² (основа — электролитическое железо) и $4,7 \cdot 10^{-5} - 17,1 \cdot 10^{-5}$ (основа — электролитический никель). При смещении потенциала поляризации в катодную область величина адсорбции увеличивается, что может быть обусловлено изменением состояния приэлектродного слоя.

Таблица 1

Влияние потенциала поляризации на величину $(C_0 \sqrt{D}) \cdot 10^9, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$ для процесса осаждения сплава никель-хром на подслое электролитического железа	
$-E, \text{ В}$	$C_0 \sqrt{D}$
0,60	3,7
0,65	7,0
0,70	9,3
0,75	13,9
0,80	23,0

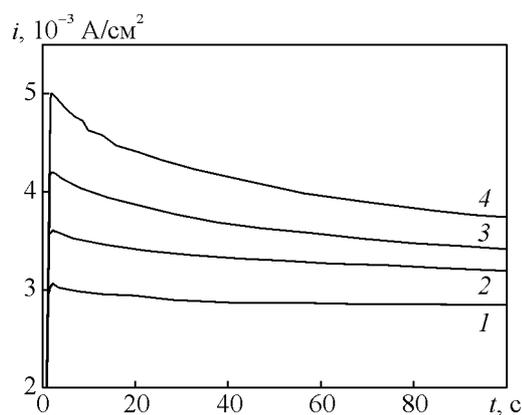


Рис. 1. i, t -кривые осаждения сплава никель-хром на стальной электрод при 50 °С и потенциалах поляризации, $-E, \text{ В}$: 1 — 0,6; 2 — 0,65; 3 — 0,7; 4 — 0,75.

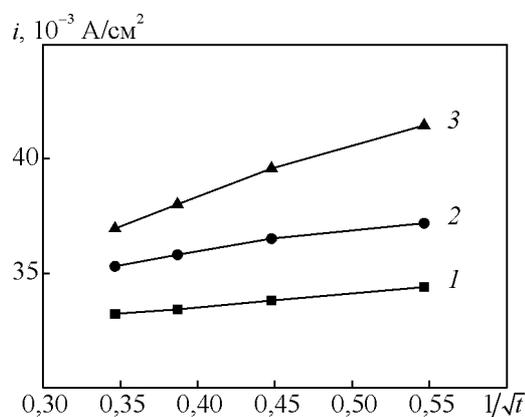


Рис. 2. Зависимости $i - 1/t^{1/2}$ для: 1 — стального электрода; 2 — стального электрода с электроосаждённым подслоем никеля; 3 — стального электрода с электроосаждённым подслоем железа.

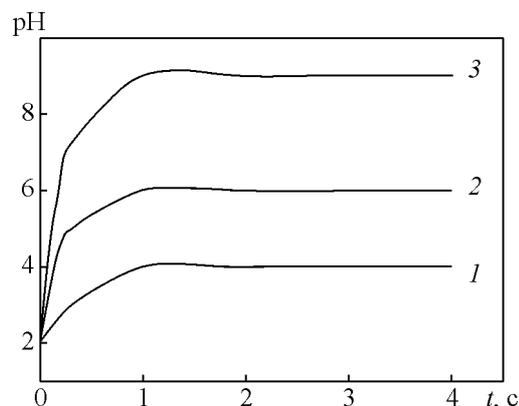


Рис. 3. Изменение во времени величины pH приэлектродного слоя в процессе электроосаждения сплава никель-хром при $i_p, \text{ А/дм}^2$: 1 — 15; 2 — 20; 3 — 25.

Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель-хром

Подложка	Плотность тока i_k , А/дм ²	Микротвёрдость, H , кг/мм ²	Предел прочности, σ , МПа	Коэффициент трения, f
Сталь	15	170	499	0,36
	20	195	572	0,27
	25	170	499	0,36
Электрохимически осажденное железо	15	170	499	0,29
	20	315	927	0,23
	25	195	572	0,25
Электрохимически осажденный никель	15	95	278	0,34
	20	224	659	0,27
	25	195	572	0,29

На рис. 2 по углу наклона зависимостей $i - 1/t^{1/2}$ была рассчитана константа $C_0\sqrt{D}$ для процесса электроосаждения сплава никель-хром (табл. 1) с использованием уравнения [6]:

$$C_0\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi} \cdot \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})}{zF}$$

где C_0 — исходная концентрация компонента в сплаве; D — эффективный коэффициент диффузии, см²/с; i — плотность тока, А/см²; t — время, с; z — число электронов, участвующих в реакции; $F = 96485$ Кл/моль — число Фарадея.

Значения $C_0\sqrt{D}$ свидетельствуют, что процесс формирования покрытия никель-хром протекает с диффузионными ограничениями в жидкой фазе. При смещении потенциала в катодную область величина $C_0\sqrt{D}$ увеличивается, следовательно, процесс диффузии ускоряется.

На структуру и свойства электрохимически осажденных металлов и сплавов оказывают влияние плотность поляризующего катодного тока и материал основы электрода. Изучено влияние величины катодного тока на физико-механические свойства покрытия никель-хром, нанесенного на стальную основу, а также на подслоя электролитически осажденного никеля и железа.

При изменении плотности катодного тока от 15 до 20 А/дм² физико-механические свойства покрытия никель-хром улучшаются (табл. 2). Увеличиваются микротвёрдость и предел прочности, снижается коэффициент трения скольжения. Возрастание микротвёрдости с ростом катодной плотности тока обусловлено включением в покрытие водорода и гидроксидов, ведущих к деформированию и сжатию кристаллов. При увеличении плотности тока от 20 до 25 А/дм² возрастает хрупкость покрытий, соответственно, снижаются микротвёрдость и предел прочности. Влияние материала подложки на изу-

ченные свойства усиливаются в ряду Ni – Cr < Ni + Ni – Cr < Fe + Ni – Cr.

Рассмотренные свойства покрытия никель-хром являются структурочувствительными. Более мелкозернистые поверхности отвечают качественным покрытиям. Мелкозернистые структуры электролитически осажденных металлов и сплавов формируются при условии, что скорость образования активных центров кристаллизации превышает скорость разрастания образующегося слоя по покрываемой поверхности и при наличии примесей [7].

Выводы

Исследован процесс осаждения многослойных электрохимических покрытий на основе сплава никель-хром.

Рассчитаны величины адсорбции и константы $C_0\sqrt{D}$ для процесса формирования функциональных многослойных покрытий.

Показано, что материал подложки оказывает влияние на структуру и свойства многослойных покрытий. Сплав никель-хром, нанесенный на свежесажденный подслоя железа имеет более высокую микротвёрдость и предел прочности, а также более низкий коэффициент трения и обладает мелкозернистой структурой по сравнению с другими изученными покрытиями.

Литература

1. Ваграмян А.Т., Жамагорцяц М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. Л.: Наука, 1981, 210 с.
2. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985, 288 с.
3. Гальванотехника: Справочник. Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987, 736 с.

4. Целуйкин В.Н., Соловьёва Н.Д., Гунькин И.Ф. Влияние фуллерена C_{60} на свойства электролитических медных покрытий. Перспективные материалы, 2007, № 5, с. 82 – 84.
5. Новосельский И.М., Хахимов М.Г. К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. VIII. Хроноамперометрия никелевого электрода в растворах серной кислоты. Определение величин адсорбции. Электрохимия, 1973, т. 9, № 1, с. 34 – 37.
6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974, 552 с.
7. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997, 384 с.

References

1. Vagramyan A.T., Zhamagortsyants M.A. Elektroosazhdeniye metallov i ingibiruyushchaya ad-sorbtsiya [Electrodeposition of metals and inhibiting adsorption]. Leningrad, Nauka Publ., 1981, 210 p.
2. Belenky M.A., Ivanov A.F. Elektroosazhdeniye metallicheskikh pokryty [Electrodeposition of metal coatings]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 288 p.
3. Ginberg A.M., Ivanov A.F., Kravchenko L.L. Galvano-tekhnika [Galvanotechnology]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 736 p.
4. Tseluykin V.N., Solovyeva N.D., Gunkin I.F. Vliyaniye fullerena C_{60} na svoystva elektroliticheskikh mednykh pokryty [Effect of C_{60} on properties of electrolytic copper plating]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*, 2007, no. 5, pp. 82 – 84.
5. Novoselsky I.M., Khakimov M.G. K kineticheskoy teorii passivatsii anodno rastvoryayushchikhsya metallov. VIII. Khronoamperometriya nikelovogo elektroda v rastvorakh sernoy kisloty. Opredeleniye velichin adsorbtsii. [Kinetic theory of anode passivation dissolving metals. VIII. Chrono-amperometry nickel electrode in sulfuric acid solutions. Determination of adsorption units]. *Elektro-khimiya — Electrochemistry*, 1973, vol. 9, no. 1, pp. 34 – 37.
6. Galyus Z. Teoreticheskiye osnovy elektrokhimicheskogo analiza [Theoretical foundations of electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1974, 552 p.
7. Gamburg Yu.D. Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i spлавov [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow, Yanus-K Publ., 1997, 384 p.

Статья поступила в редакцию 10.01.2014 г.

Целуйкин Виталий Николаевич — *Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., доктор технических наук, профессор, специалист в области гальванотехники. E-mail: tseluikin@mail.ru.*

Василенко Екатерина Александровна — *Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., кандидат технических наук, инженер, специалист в области гальванотехники.*

Целуйкина Галина Васильевна — *Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., кандидат технических наук, доцент, специалист в области гальванотехники.*

Deposition and properties of multilayer electrochemical coatings

V. N. Tseluikin, E. A. Vasilenko, G. V. Tseluikina

Multilayer electrochemical coatings nickel with nickel-chrome and iron with nickel-chrome have been obtained. Kinetics of these coatings deposition was investigated. Physico-mechanical properties of multilayer coatings have been studied also.

Key words: multilayer electrochemical coatings, kinetics, microhardness, sliding friction coefficient.

Tseluikin Vitalii — *Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University (Engels, RF), PhD (Eng.), professor. E-mail: tseluikin@mail.ru.*

Vasilenko Ekaterina — *Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University (Engels, RF), PhD (Eng.), engineer.*

Tseluikina Galina — *Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University (Engels, RF), PhD (Eng.), associate professor.*