

ЛЕГИРОВАНИЕ “ТРЕХВАЛЕНТНЫХ” ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ МОЛИБДЕНОМ И ВАНАДИЕМ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ Cr (III)

© 2009 Р.К. Салахова

Ульяновский научно-технологический центр –
филиал ФГУП “Всероссийский институт авиационных материалов”

Поступила в редакцию 20.07.2009

Методом математического планирования эксперимента оптимизирован состав электролита хромирования, содержащий соединения трёхвалентного хрома, нанопорошок оксида циркония и соли легирующих элементов. Представлены результаты сравнительных потенциостатических исследований, испытаний на коррозионную стойкость и кратковременную прочность образцов с кластерными хромовыми покрытиями Cr^{3+} и $Cr^{3+} + Mo + V$. Проведена оценка влияния легирования хромового покрытия молибденом и ванадием на величину остаточных внутренних напряжений в покрытии.

Ключевые слова: математическое планирование эксперимента, электролит хромирования, трёхвалентный хром, нанопорошок, оксид циркония, соли легирующих элементов, потенциостатические исследования, коррозионная стойкость, кратковременная прочность.

В настоящее время с целью получения конкурентоспособных покрытий на основе Cr(III), не уступающих по износостойкости и служебным характеристикам осадкам, полученным в стандартных ваннах хромирования, активно разрабатываются электролиты с добавлением нанопорошков и солей легирующих элементов.

В ряде случаев сплавы хрома обладают лучшими физико-химическими характеристиками, чем чистый хром, а получение сплавов хрома возможно, главным образом, в электролитах, содержащих хром в трёхвалентном состоянии [1, 2]. Легирование гальванических осадков хрома элементами шестой группы периодической системы позволяет повышать качественные и эксплуатационные характеристики покрытий. Добавление в электролит хромирования соединений молибдена и ванадия снижает внутренние напряжения в покрытии (трещиноватость), уменьшает наводороживание покрытия, улучшает коррозионно-электрохимические свойства осадков [3] и в конечном итоге является одним из путей повышения надежности работы изделий авиационной техники [4,5].

Для исследования влияния легирования хромового покрытия молибденом и ванадием на функциональные свойства покрытий в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит с добавками солей молибдена, ванадия и наноразмерных частиц ZrO_2 , средний диаметр которых составлял 40 нм, а удельная поверхность до 40 м²/г. Электролиз вели без разделения анодного и катодного про-

странства с использованием платинированных титановых анодов. Кластерное хромовое покрытие осаждали на образцы из стали 30ХГСА.

Для получения беспористых покрытий при их толщине более 15 мкм, повышения сплошности хромового покрытия и снижения его шероховатости проведена оптимизация вышеуказанного состава электролита по концентрации солей молибдена X_1 , (г/л) и ванадия X_2 , (г/л), с использованием двухфакторной модели математического планирования эксперимента. Параметрами оптимизации, определяющими эффективность технологического процесса осаждения легированного хромового покрытия, выбраны толщина покрытия (скорость осаждения, мкм/мин) Y_1 , сплошность хромового покрытия (количество трещин/см²) Y_2 и его шероховатость Y_3 (мкм).

На основании математической обработки экспериментальных данных для определения ожидаемого значения отклика в натуральном выражении рассчитаны коэффициенты регрессии и получены уравнения (Y_1 , Y_2 , Y_3), описывающие зависимость вышеуказанных функций от концентрации солей легирующих элементов Mo и V, выраженных в нормализованном виде.

$$Y_1 = 1,52 - 0,38 X_1 + 0,08 X_2 + 0,03 X_1 X_2 + 0,12 X_1^2 - 0,28 X_2^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = 7,22 + 5 X_1 + 2,67 X_2 + 0,5 X_1 X_2 + 12,67 X_1^2 - 0,33 X_2^2; \quad (2)$$

$$Y_3 = 0,17 - 0,03 X_1 + 0,04 X_2 - 0,03 X_1 X_2 + 0,03 X_1^2; \quad (3)$$

По полученным зависимостям для Y_1 , Y_2 и Y_3 выбраны оптимальные концентрации вводимых в электролит солей легирующих элементов (Mo, V), позволяющих минимизировать количество

трещин в хромовом покрытии толщиной до 40 мкм с шероховатостью меньшей или равной исходной шероховатости стали.

Для оценки влияния легирующих добавок молибдена и ванадия на электрохимические свойства получаемых хромовых покрытий проведены сравнительные потенциостатические исследования образцов с хромовыми покрытиями, полученными в электролитах, содержащих нанопорошок двуокиси циркония и легирующие элементы и в электролитах без добавок Мо и V.

Измерение стационарных потенциалов материала подложки и хромовых покрытий проводили на потенциостатах П-5848, П-5827М. За стационарный потенциал принимали потенциал рабочего электрода, установившийся через 24 часа. В качестве коррозионной среды выбран 3% раствор хлорида натрия. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Установлено, что значения стационарных потенциалов хромовых покрытий в диапазоне толщин (15-50) мкм практически не зависят от толщины покрытия, а изменяются в зависимости от состава покрытия: без легирующих добавок ($\varphi_{ст.} = -585$ мВ), с легирующими добавками – ($\varphi_{ст.} = -620$ мВ). Таким образом, легирование хромового покрытия молибденом и ванадием приводит к сближению стационарных потенциалов покрытия и подложки ($\varphi_{ст.} = -650$ мВ) и к снижению тока коррозии.

Методом непрерывного распыления 5 % раствора хлористого натрия проведены ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана (КСТ-35) образцов из стали 30ХГСА

с кластерными хромовыми покрытиями, полученными в трехвалентных электролитах (с солями легирующих элементов и без них) и в шестивалентном саморегулирующемся электролите. Все образцы прошли дополнительную обработку в виде окс. фос. + ГФЖ.

Результаты сравнительных коррозионных испытаний хромовых покрытий, сформированных в электролитах на основе трёх- и шестивалентного хрома представлены в табл. 1.

Установлено, что увеличение толщины хромовых покрытий для всех вышеперечисленных видов электролитов приводит к снижению интенсивности коррозионных поражений. Как видно из данных таблицы, введение в электролит молибдат и ванадат ионов значительно повышает коррозионную стойкость “трёхвалентных” покрытий: для покрытий толщиной (25-30) мкм в 2,4 раза, для толщин (40-45) мкм – в 1,3 раза, т.е. хромовые покрытия ($Cr^{3+} + Mo + V$) имеют меньшую пористость по сравнению с покрытиями, сформированными в электролите без легирующих добавок. Морфология “трёхвалентных” хромовых покрытий до и после ускоренных испытаний в КСТ-35 представлены на рис. 1 и 2.

Результаты ускоренных испытаний по хрому (Cr^{6+}) позволяют утверждать, что легированные молибденом и ванадием “трёхвалентные” хромовые покрытия толщиной (40-45) мкм по коррозионной стойкости не уступают покрытиям, осажденным в “шестивалентных” саморегулирующихся электролитах.

Морфологию хромовых покрытий исследовали также с помощью оптического микроскопа

Таблица 1. Результаты сравнительных коррозионных испытаний хромовых покрытий

Вид электролита хромирования	Легирующие добавки в электролите хромирования	Толщина покрытия, мкм	Время появления первых продуктов коррозии стали, ч	Состояние поверхности образца через 800 часов испытаний	Время до снятия образца (25-30 % поверхности образца с продуктами коррозии стали), ч
“Трёхвалентный” электролит с нанопорошком ZrO_2	без добавок	25-30	144	до 50 % коррозия стали	354
		40-45	354	15 % коррозия стали	872
	с добавками молибдата натрия и ванадата натрия	25-30	354	15 % коррозия стали	900
		40-45	571	6 точек коррозии стали	1040
“Шестивалентный” электролит с нанопорошком ZrO_2	без добавок	25-30	354	10 точек коррозии стали	920
		40-45	571	2 точки коррозии стали	1040

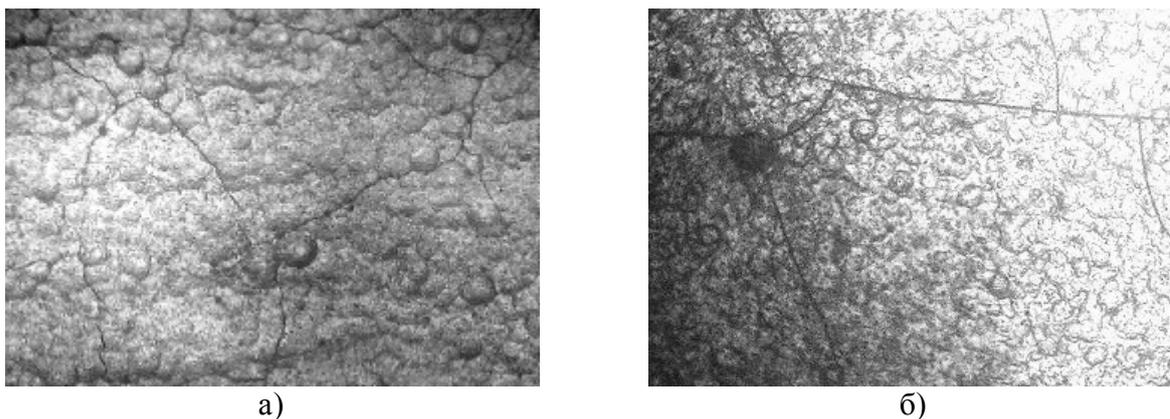


Рис. 1. Морфология хромового покрытия ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$), x200
а – до коррозионных испытаний; б – после снятия с испытаний в КСТ-35

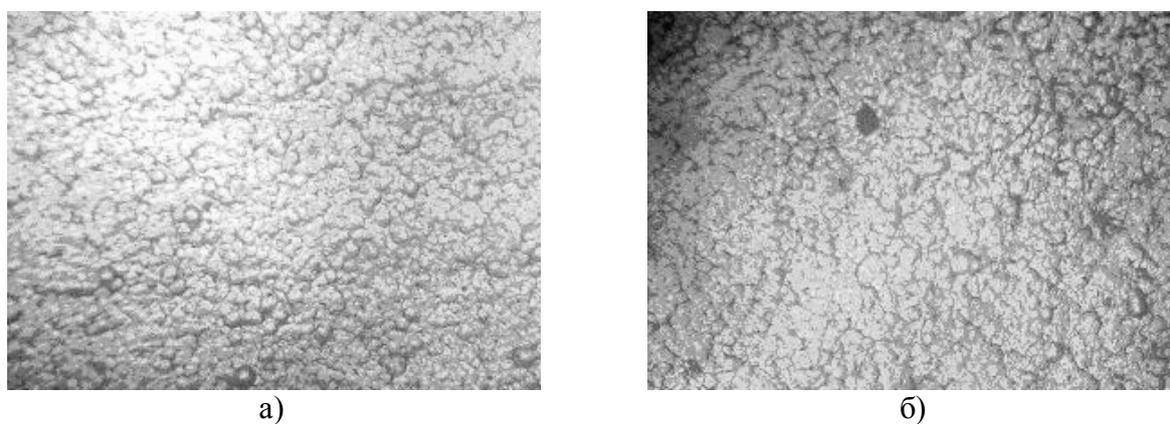


Рис. 2. Морфология хромового покрытия ($\text{Cr}^{3+} + \text{Mo} + \text{V} + \text{ZrO}_2$), x200
а – до коррозионных испытаний; б – после снятия с испытаний в КСТ-35

фирмы “Leica” и цифровой камеры VEC – 335. Планарная съёмка поверхности кластерных покрытий Cr^{6+} и ($\text{Cr}^{3+} + \text{Mo} + \text{V}$) выполнена с использованием метода послойного сложения изображений, снятых с разным фокусом в темном поле (рис. 3).

Анализ представленных рисунков показывает, что введение в электролит молибдат и ванадат натрия оказывает влияние на морфологию получаемых хромовых покрытий и их трещиноватость. Микрорентгеноспектральным методом установлено, что легирование хромового покрытия не изменяет структуру хромовых покрытий, осадки хрома ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$) и ($\text{Cr}^{3+} + \text{Mo} + \text{V} + \text{ZrO}_2$) полностью аморфные в отличие от кристаллических осадков, полученных из хромовокислых электролитов (Cr^{6+}).

Проведены исследования по оценке остаточных внутренних напряжений в осадках и изучено влияние легирования “трёхвалентного” хромового покрытия молибденом и ванадием на величину внутренних напряжений.

Остаточные напряжения в хромовом покрытии определяли по методу деформации гибкого катода после электролиза путем измерения от-

клонения свободного конца катода от первоначального положения. В качестве катода использовали отожжённую медную ленту толщиной 0,1 мм, верхний конец которой жёстко закрепляли зажимом, а сторону, противоположную аноду, изолировали лаком КЧ 7101. Величину остаточных напряжений в хромовых (Cr^{3+}) покрытиях, сформированных в электролите с добавками легирующих солей и без них в зависимости от времени электролиза (толщины осаждаемого покрытия), вычисляли по формуле:

$$\sigma = 1/3 E h^2 \gamma / h_1 l^2, \quad (4)$$

где E – модуль упругости материала катодной пластины, МПа; h – толщина медной пластины, мм; h_1 – толщина покрытия, мм; γ – отклонение свободного конца катода, мм; l – длина участка катода с покрытием, мм.

Величина остаточных напряжений в покрытиях, осажденных в “трёхвалентных” электролитах представлена в табл. 2.

Установлено, что деформация катода в электролите ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$) наблюдается при толщине покрытия $e \approx 5$ мкм, тогда как катод с покрытием, полученным в электролите ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2 + \text{Mo} + \text{V}$), деформируется при толщине $e \approx 10$

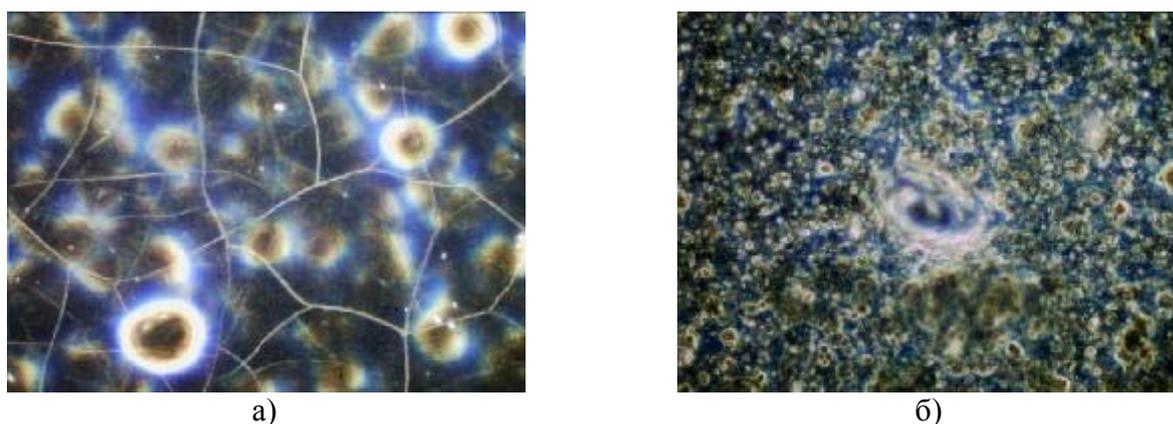


Рис. 3. Планарные снимки поверхности хромовых кластерных покрытий в тёмном поле, $\times 1000$:
а – $\text{Cr}^{6+} + \text{ZrO}_2$; б – $\text{Cr}^{3+} + \text{Mo} + \text{V} + \text{ZrO}_2$

мкм. При этом катодная пластина вместе с осадком в обоих случаях изгибалась в сторону анода, что свидетельствует о том, что в “трёхвалентном” хромовом покрытии возникают напряжения растяжения.

Величина остаточных напряжений в покрытиях, осажденных в электролите без добавок Мо и V, увеличивается по мере роста толщины покрытия с 94,4 МПа (при толщине 5 мкм) до 206,4 МПа (при толщине покрытия 40 мкм), проходя через максимум (248 МПа) при толщине покрытия 20 мкм. Легирование хромового покрытия молибденом и ванадием на порядок снижает величину остаточных напряжений в хромовом покрытии. Для покрытий, сформированных в электролите ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2 + \text{Mo} + \text{V}$) величина остаточных напряжений практически не зависит от длительности электролиза и составляет 20-30 МПа для толщины покрытия 10 ÷ 50 мкм, при толщине покрытия менее 10 мкм остаточные напряжения не проявляются.

Таким образом, добавление в электролит хромирования ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$) солей легирующих элементов Мо и V снижает остаточные напряжения в хромовом покрытии в 7 ÷ 10 раз, что приводит

к уменьшению его трещиноватости.

Оценка влияния легирующих добавок в покрытии (Cr^{3+}) на наводороживание и изменение механических свойств стали 30ХГСА (предел прочности – $\sigma_{\text{вр}}$, МПа, относительное сужение поперечного сечения – ψ , %) проведена по результатам сравнительных испытаний на кратковременную прочность по ГОСТ 1497 образцов без покрытия (подложка) и с покрытиями, нанесенными в электролитах ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$) и ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2 + \text{Mo} + \text{V}$) с последующим обезводороживанием в течение 12, 24 и 48 часов при температуре 200 °С. Испытание на статическое растяжение цилиндрических образцов проводили на машине МТС810 при 20 °С.

Результаты испытаний показали, что после нанесения хромового покрытия в “трёхвалентных” электролитах предел прочности стали 30ХГСА (временное сопротивление разрыву) меняется незначительно (уменьшается с 1280 МПа до 1250 МПа), относительное сужение поперечного сечения (остаточная пластическая деформация) после хромирования в электролите без легирующих добавок снижается на 10 % (уменьшается с 55 % до 51 %), а после хромирования в электролите с добавками легирующих

Таблица 2. Величина остаточных напряжений в покрытиях, осажденных в “трёхвалентных” электролитах

Вид электролита	Толщина покрытия, мкм	Остаточные напряжения (ОВН), МПа.
1	2	3
$\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$	5	94
	10	118
	15	211
	20	248
	30	225
	40	206
	$\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaVO}_3$	10
15		25
20		30
24		25,5
35		21
48		19,6

элементов не меняется, что косвенно свидетельствует об отсутствии наводороживания подложки. Установлено, что длительность обезводороживания образцов, хромированных в трёхвалентном электролите, не оказывает влияния на предел прочности и относительное сужение поперечного сечения.

Таким образом, легирование хромового покрытия молибденом и ванадием не изменяет механические свойства стали 30ХГСА.

ВЫВОДЫ

1. Оптимизирован состав трёхвалентного кластерного электролита по концентрации соединений Мо и V и получены уравнения регрессии, описывающие зависимость скорости осаждения покрытия, его сплошности и шероховатости от концентрации молибдата и ванадата натрия в электролите.

2. Хромовые покрытия, осажденные в электролите ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$) с добавками легирующих элементов Мо и V и без них являются катодными по отношению к исследованному материалу подложки (сталь 30ХГСА). Легирование хромового покрытия молибденом и ванадием сближает стационарный потенциал покрытия и подложки, что приводит к снижению тока коррозии.

3. Проведенными ускоренными коррозионными испытаниями установлено, что легирование хромового покрытия Мо и V повышает кор-

розионную стойкость покрытия в 1,3 – 2,4 раза.

4. Добавление в электролит хромирования ($\text{Cr}^{3+} + \text{ZrO}_2$) солей легирующих элементов Мо и V снижает внутренние растягивающие напряжения в покрытии в 7 ÷ 10 раз, что уменьшает трещиноватость покрытия.

5. Легирование хромового покрытия молибденом и ванадием не изменяет механические свойства стали 30ХГСА (предел прочности, относительное сужение поперечного сечения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов // М.: Янус-К, 1997. С. 32
2. *Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В.* Коррозионные и защитные свойства покрытий аморфным сплавом хром-фосфор // Защита металлов. 1992. Том 28. №4, с. 659.
3. *Матвеев Д.В., Подтяжкин М.С., Кузнецов В.В.* Коррозионно-электрохимические свойства осадков хром-молибден, полученных из электролита на основе сульфата хрома (III) // Сборник тезисов докладов к научно-практической конференции "Коррозия металлов и антикоррозионная защита". 2006. С.42-44.
4. *Игнатъев В.И., Шлугер М.А., Поздеева Ю.В.* Внутренние напряжения хромовых покрытий, легированных ванадием и молибденом // Защита металлов. 1989. Том 25. №5. С. 863-865.
5. *Шлугер М.А., Поздеева Ю.В., Ток Л.Д.* Защитные свойства электролитических хромомолибденовых покрытий // Защита металлов. 1981. Том 22. №4. С. 468-470.

ALLOYING "TRIVALENT" CHROMIC COVERINGS OF MOLYBDENUM & VANADIUM AS A WAY OF INCREASE OF FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF COVERINGS Cr (III)

© 2009 R.K. Salahova

Ulyanovsk Science and Technology Centre –
Branch FGUP "All-Russia Institute of Aviation Materials"

With method of mathematical planning of experiment, structure of electrolyte of the chromium plating, containing connections trivalent Cr, nanopowder of zirconium oxide and salt of alloying elements, are optimized. Results comparative potentiometric researches, tests for corrosion resistance and short-term durability of samples with cluster chromic coverings Cr^{3+} and $\text{Cr}^{3+} + \text{Mo} + \text{V}$ are submitted. The estimation of influence alloying a chromic covering by molybdenum and vanadium on value residual internal pressure in a covering is lead.

Key words: mathematical planning of experiment, electrolyte of the chromium plating, trivalent Cr, nanopowder, zirconium oxide, salt of alloying elements, potentiometric researches, corrosion resistance, short-term durability