

УДК 621.357:669.268

Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Балабанова О.А., Душик В.В., Рыбкина Т.В.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Cr-W-P

Кузнецов Виталий Владимирович, д.х.н., профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: cianic-acid@yandex.ru;

Балабанова Ольга Алексеевна, студент 4 курса кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Минуская пл., д. 9.

Душик Владимир Владимирович, к.х.н., заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений;

Рыбкина Татьяна Владимировна, младший научный сотрудник лаборатории гетерогенного синтеза тугоплавких соединений;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии РАН; Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Покрытие сплавом Cr-W-P получено электрохимически из водно-диметилформамидного электролита в диапазоне плотностей тока 0,15-0,45 А/см². Показано, что при повышении плотности тока растет процентное содержание фосфора в покрытии, а содержание вольфрама значительно возрастает после проведения термической обработки. Максимальный выход по току достигается при плотности тока 0,35 А/см². Наводороживание исследуемых покрытий растет с повышением плотности тока осаждения, однако, его можно понизить, применяя термическую обработку. Пористость исследуемых покрытий понижается с увеличением плотности тока и становится минимальной после проведения термической обработки. Максимальная твердость исследуемых покрытий наблюдается при плотности тока осаждения 0,35 А/см² после термической обработки и 0,45 А/см² до термической обработки.

Ключевые слова: Электроосаждение, плотность тока, покрытие сплавом Cr-W-P, состав покрытия.

THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY OF DEPOSITION ON THE PROPERTIES OF THE COATING ALLOY Cr-W-P

Kuznetsov V.V., Telezhkina A.V., Balabanova O.A., Dushik V.V.*, Rybkina T.V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia

Cr-W-P coating was deposited from the bath based on water-DMFA mixture at current density 0,15-0,45 A/cm². It was shown that at higher current density phosphorous content is increasing and tungsten content is decreasing. Maximum current efficiency was reached at 0.35 A/cm². Hydrogen absorption by the coatings is increasing at higher current densities, however hydrogen may be removed from the coatings by thermal treatment Porosity of the coatings is decreasing at higher current densities and reaches minimum value after thermal treatment. Maximum hardness was observed for coatings deposited at 0,35 A/cm² and subjected to thermal treatment and for coatings deposited at 0,45 A/cm² as-plated.

Keywords: Electrodeposition, current density, Cr-W-P alloy coating, composition of the coating

Введение

Катодная плотность тока является важным фактором при электроосаждении гальванических покрытий, во многом определяющим их свойства. Изменяя плотность тока осаждения, можно регулировать состав осаждаемого сплава, а также получать покрытие с заданными свойствами. В данной работе описано влияние катодной плотности тока осаждения на состав, выход по току, наводороживание, пористость и микротвердость исследуемых покрытий сплавом Cr-W-P, осажденных из водно-диметилформамидного электролита. Показаны условия получения покрытий с максимальным содержанием вольфрама и фосфора, получения покрытий с максимальным

выходом по току, минимальной пористостью и наводороживанием и максимальной микротвердостью.

Экспериментальная часть

Покрытия сплавом Cr-W-P были осаждены из водно-диметилформамидного электролита при плотностях тока 0,15, 0,25, 0,35, 0,45 А/см² в ячейке без разделения катодного и анодного пространства, на медные катоды площадью 1 см², с нерастворимым анодом из платинированного титана. Состав осажденных покрытий был исследован при помощи рентгеновского микроанализатора Link (Oxford), что позволяло проводить локальный химический анализ в нескольких точках

поверхности образца (аналитическая информация получается с участка поверхности диаметром ~1 мкм, аналитическая глубина зависит от плотности исследуемого материала и для металлов и сплавов составляет ~1 мкм). Данные о химическом составе, полученные не менее чем в 10 точках поверхности, усреднялись. Эксперимент проводили как для свежесоздаваемых образцов, так и для образцов, прошедших термическую обработку в воздушной атмосфере при 200 °С в течении 2 часов. Данные о составе покрытий сведены в таблицу 1. Исходя из данных о химическом составе, вычисляли выход по току сплава при исследуемых плотностях тока осаждения. Наводороживание исследовали методом вакуум-нагрева, более детально описанном в [1], на основании полученных данных строили графики зависимости величины наводороживания от катодной плотности тока осаждения, как для свежесоздаваемых, так и для термообработанных покрытий. Пористость исследуемых покрытий, как до, так и после термической обработки, осажденных на сталь исследовали методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной реактивом Уокера (на поверхность образца накладывали фильтровальную бумагу, пропитанную раствором, содержащим 3 г/л $K_3[Fe(CN)_6]$ и 20 г/л NaCl в течение 5 минут). О наличии сквозных пор и трещин в покрытии судили визуально по появлению синих точек на фильтровальной бумаге. Внешний вид образцов после испытаний на пористость приведен на рисунке 2.

Микротвердость исследуемых образцов как до, так и после термической обработки исследовали на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазного пирамидального наконечника [2,3] с углом при вершине 136° и с острием при вершине радиусом не более 0,5 мкм. Применяемую нагрузку изменяли в

Таблица 1. Данные о составе покрытий сплавом Cr-W-P, осажденных при исследуемых плотностях тока как для термообработанных, так и для свежесоздаваемых образцов

$i, A/cm^2$	Элемент, %	C	O	P	Cr	W	Термическая обработка
0,15		12,37	26,22	6,28	45,55	9,56	-
0,25		13,35	16,22	8,02	59,6	2,79	-
0,35		6,87	10,28	9,52	69,98	3,33	-
0,45		7,07	12,11	9,85	64,65	6,31	-
0,15		6,76	15,96	7,87	61,25	8,18	+
0,25		8,23	21,33	7,12	49,64	14,36	+
0,35		16,7	20,25	9,04	45,86	8,14	+
0,45		13,55	17,43	6,17	43,38	19,46	+

Максимальное значение выхода по току наблюдается при плотности тока осаждения 0,35 A/cm^2 . В этом случае выход по току составляет приблизительно 16%, значение выхода по току для покрытия сплавом Cr-W-P близко к значениям выхода по току для хромовых покрытий, осажденных из электролита, содержащего хромовый ангидрид.

Значение наводороживания исследуемых покрытий имеет максимальное значение при

пределах 2–200 г. Время наложения нагрузки составляло 10 с. После этого рассчитывали, зная величину диагонали отпечатка алмазного наконечника Виккерса, рассчитывали значение микротвердости, используя формулу:

$$H_{\mu} = 18,54(L/C^2), \quad (1)$$

где H_{μ} – значение микротвердости, ГПа;

L – нагрузка в г;

C – диагональ отпечатка в мкм.

Для получения достоверных значений микротвердости измерения проводили не менее, чем в 10 точках на поверхности образца без видимых сколов и дефектов покрытия; численные данные обрабатывали методами математической статистики.

Обсуждение результатов

Как видно из данных, представленных в таблице 1, с повышением плотности тока увеличивается содержание хрома и фосфора в покрытии. Максимальное содержание вольфрама можно наблюдать при низких плотностях тока. Исследуемые покрытия также содержат углерод, который включается в состав покрытия по причине использования водноорганического электролита и кислород, входящий в состав оксидов хрома и вольфрама в поверхностных слоях исследуемого покрытия. При проведении термической обработки в воздушной атмосфере на поверхность выходят оксиды вольфрама в различных степенях окисления [4], содержание вольфрама в покрытии увеличивается, содержание фосфора становится ниже, чем до термической обработки и достигает максимума при плотности тока осаждения 0,35 A/cm^2 . Образование оксидов в поверхностных слоях также подтверждается увеличением содержания кислорода в покрытии после термической обработки в воздушной атмосфере.

плотности тока осаждения 0,45 A/cm^2 и составляет 64 cm^3/g . Значение наводороживания растет с повышением плотности тока осаждения. Содержание водорода в покрытии можно понизить путем проведения термической обработки в воздушной атмосфере при 200°С в течении 2 часов. Так для свежесоздаваемых образцов значение наводороживания составило 23–64 cm^3/g , а для образцов, прошедших термическую обработку 1–17 cm^3/g . Снижение наводороживания необходимо для

улучшения физико-механических свойств покрытий и снижения их водородной хрупкости.

Из представленных на рисунке 1 данных о пористости исследуемого покрытия сплавом Cr-W-P следует, что пористость снижается с увеличением плотности тока и практически отсутствует после проведения термической обработки образцов с осажденным покрытием в воздушной атмосфере.

Это, по-видимому, можно объяснить образованием оксидной пленки на поверхности образца и зарастанием ей оголенных участков поверхности. Максимальная пористость наблюдается при низких плотностях тока осаждения и преимущественно на краях образца в силу повышенной плотности тока на этих участках.

$i, \text{A/cm}^2$	0,15	0,25	0,35	0,45	0,15	0,25	0,35	0,45
Термическая обработка	нет	нет	нет	нет	да	да	да	да
Внешний вид образца								

Рис. 1. Пористость исследуемых покрытий, изученная методом наложения фильтровальной бумаги

Исследования микротвердости по Виккерсу показали, что с микротвердость растет при проведении термической обработки при 200°C в воздушной атмосфере и максимальная микротвердость наблюдается для образца, осажденного при плотности тока 0,35 А/см², прошедшего термическую обработку и составляет 22,56 ГПа. Для образцов, которые не подвергались термической обработке максимальное значение твердости наблюдается при плотности тока осаждения 0,45 А/см² и составляет 17,6 ГПа. График зависимости твердости от плотности тока показан на рисунке 2.

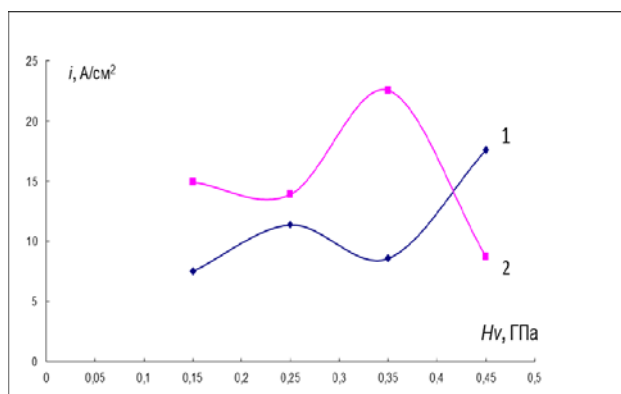


Рис. 2. Зависимость микротвердости исследуемых покрытий от плотности тока осаждения; 1- до термической обработки, 2 – после термической обработки

Выводы

Регулируя плотность тока можно регулировать состав покрытия и его свойства, так при 0,35 А/см² наблюдается максимальный выход по току, микротвердость после термической обработки в воздушной атмосфере при заданной плотности тока составила ~22,56 ГПа, кроме того в данных условиях для исследуемого покрытия наблюдается минимальная пористость.

Список литературы

1. Тележкина А. В., Кузнецов В. В., Душик В. В., Жуликов В. В. О наводороживании покрытия сплавом Co-Cr-W // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32, № 7. — С. 62–64.
2. Тележкина А. В., Кругликов С. С., Душик В. В. и др. О физико-механических свойствах покрытия сплавом Co-Cr-W // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32, № 7. — С. 44–46.
3. Хрущев М.М., Беркович Е.С. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытаний на микротвердость. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 48
4. В. В. Кузнецов, А. В. Тележкина, Н. Е. Некрасова и др. О влиянии термической обработки на свойства покрытий сплавами Co-Cr-W и Cr-W-P // Практика противокоррозионной защиты. — 2018. — Т. 90, № 4. — С. 42–48.