

УДК 620.193:541.135:621.357.7

В. И. ПОПОВ, О. К. АКМАЕВ, Р. Н. ХАФИЗОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА АКТИВИРУЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Обобщены результаты исследований авторов по влиянию механической активации на протекание электродных реакций и свойства получаемых осадков. На основе этого обоснован способ гальваномеханического упрочнения поверхности, получены новые экспериментальные данные о механизме электрокристаллизации, формировании структуры и свойствах электролитических осадков железа и хрома. *Гальваномеханические процессы; электрокристаллизация; износостойкость; структура и текстура покрытий*

ВВЕДЕНИЕ

Формирование и свойства электролитических покрытий определяются преимущественно начальными актами электрокристаллизации и, в частности, установленным на примере серебра вероятностным характером двухмерного зародышеобразования [1]. При реализации этого процесса на периодически обновляемой поверхности путем механического удаления поверхностного слоя металла достигнуты воспроизводимые результаты при измерении емкостной составляющей импеданса [2]. Дальнейшие исследования [3–11] показали возможность влияния механического воздействия как на начальные акты зародышеобразования, так и на процесс электрокристаллизации в целом.

Сочетание механической активации и электроосаждения оказывается перспективным для упрочнения поверхности. Образующиеся при этом покрытия приобретают новые, по сравнению с обычными гальваническими осадками, свойства. Формируется топокомпозит в виде системы «материал–покрытие», что является одним из перспективных путей повышения износостойкости — одного из важнейших параметров, определяющих надежность и долговечность техники.

Поэтому изучение гальваномеханического осаждения перспективно с целью получения, с одной стороны, новой информации о протекании электрохимических реакций в нестационарном режиме с периодической или постоянной механической активацией поверхности, а с другой — разработки технологии получения покрытий с повышенной износостойкостью, которая определяется комплексом технологических аспектов и свойств ма-

териалов. Кроме того, гальваномеханические системы позволяют резко интенсифицировать процесс электроосаждения и дают возможность встраивать гальванический модуль в гибкую производственную систему.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовались различные методы: потенцио-гальванодинамические, статические, варьирование гидродинамических условий, составов электролитов, формы тока. Катодная поверхность подвергалась постоянной или периодической активации различными способами — от относительно незначительного воздействия титановыми или платиновыми щетками вплоть до съема металла карбидом кремния или алмазной связкой. Установка для исследования электрокристаллизации при механическом воздействии и составы электролитов железнения и хромирования представлены в работах [6, 7, 11]. Разработаны полупромышленные установки для гальваномеханического осаждения на базе токарного и хонинговального станков. Изучались морфология, коррозионные и физико-механические свойства покрытий. Значения потенциалов в работе приведены по водородной шкале.

2. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

В сульфаминовом электролите (рис. 1) при 293 К поляризационная кривая 1, полученная на активированном электроде, смещена в широкой области потенциалов в положительную сторону, по сравнению с кривой 2, полученной без активации; противоположное соотношение отмечается только при вы-

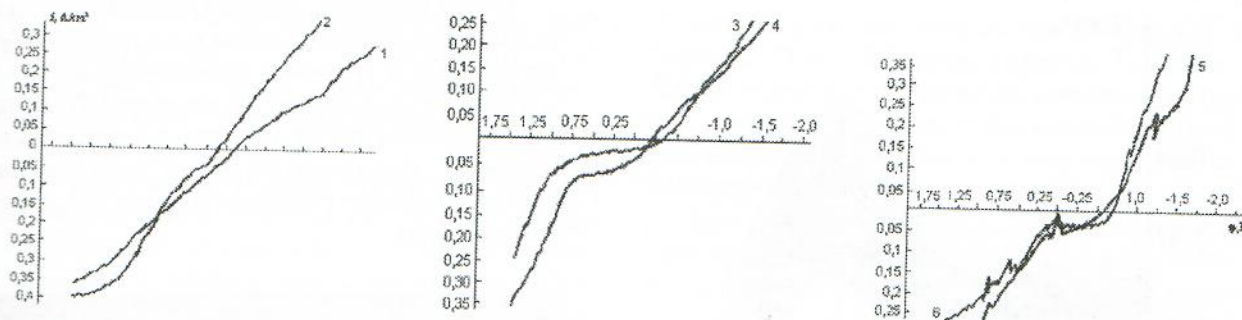


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные в сульфаминовом электролите при скорости развёртки 4 В/мин без активации (1, 3, 5) и с активацией алмазными брусками (2, 4, 6) при температурах, К: 1, 2 — 293; 3, 4 — 313; 5, 6 — 333

соких значениях анодной плотности тока (более $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). При 313 К (кривые 3, 4), напротив, в катодной области за счет активации вначале проявляется отрицательное, а затем положительное смещение потенциала, а в анодной — только сдвиг потенциала в положительную сторону. В области же высоких температур, например 333 К (кривые 5, 6), процесс протекает с заметными колебаниями потенциала, более интенсивными при активации, которая ведет к смещению поляризационной кривой в область положительных потенциалов, наиболее заметному — при анодной поляризации.

В целом, с ростом температуры происходит смещение поляризационных кривых к более отрицательным потенциалам и уменьшение их наклона преимущественно к катодной области, что связано со снижением активационного барьера электрокристаллизации железа.

При фиксированном значении потенциала 1,4 В растворение покрытий, полученных без активации (рис. 2, кривая 1), происходит с колебаниями меньшей амплитуды и менее симметричными, чем в случае активированных образцов (кривая 2), что указывает на более равномерную и кристаллографически однородную структуру активированных осадков. В оксалатно-сульфатных электролитах такие закономерности выражены сильнее [7].

Как и в оксалатно-серноокислом [7], в сульфаминовом электролите также обнаружены автоколебания плотности тока в процессе формирования катодного осадка, причем при переходе от электролиза без активации к гальваномеханическому осаждению происходит рост амплитуды и периода колебаний. Такие колебания дают прямую информацию о формировании зёрен кристаллитов железа, межзёренных границ и отдельных слоев осадка, а роль «фона», вызывающего часть колебательных эффектов, выполняет критиче-

ское газонаполнение электрода выделяющимся водородом.

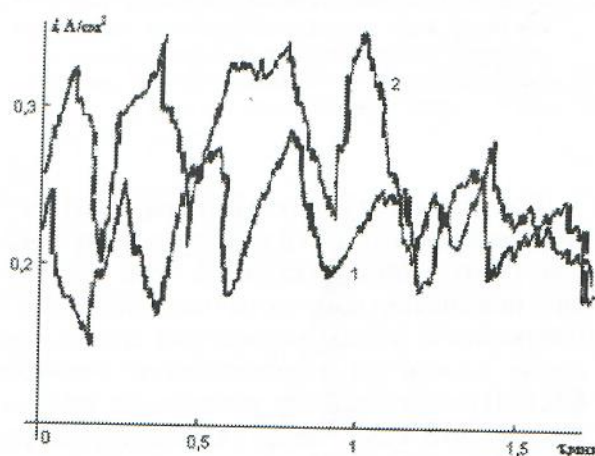


Рис. 2. Зависимости плотности тока–время при растворении железного покрытия в сульфаминовом электролите без активации (1) и при активации (2) при потенциале +1,4 В

Исследования показали возможность формирования покрытий с определённой структурой и текстурой при механической активации, поскольку она позволяет влиять на те факторы, которые на неактивируемых электродах обуславливают кинетические закономерности эволюции зародышеобразования и электроосаждения, приводящие в итоге к формированию новой фазы [12].

3. МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Установлено, что в условиях трибоактивации между микротвёрдостью поверхностного слоя и плотностью тока при электроосаждении железа из оксалатно-сульфатного электролита отмечается заметная корреляционная зависимость (рис. 3).

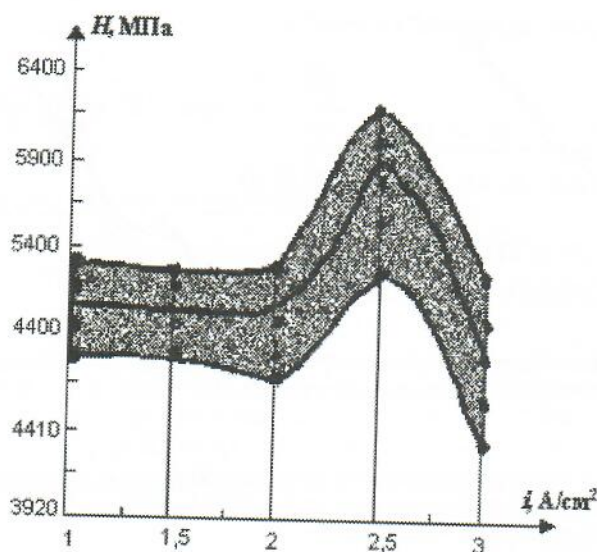


Рис. 3. Зависимость микротвердости поверхностного слоя электроосажденного железа в условиях трибоактивации от катодной плотности тока (активатор — алмазный брусок, электролит — оксалатно-сульфатный)

В интервале плотностей токов $1-2 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ микротвёрдость только незначительно повышается от 4788 до 5239 МПа. При дальнейшем повышении плотности тока до $2,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ наблюдается резкое повышение микротвёрдости вплоть до максимального значения 6321 МПа. Дальнейшее повышение плотности тока до $3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ ведёт к снижению микротвёрдости до 5013 МПа.

В целом, микротвёрдость при активации варьируется в пределах 4490–6320 МПа. В обычных случаях электроосаждения железа достигаются величины 1200–8000 МПа. Отличие полученных характеристик — чрезвычайно высокая скорость осаждения ($1-3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$), превышающая примерно на порядок скорость осаждения неактивируемых покрытий ($0,1-0,15 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$), возможность варьирования свойств по толщине осадка, устойчивость получаемых характеристик при значительной толщине покрытий.

При замене алмазного активатора на более крупнодисперсный — абразивный — значения микротвёрдости снижаются до 3596–4037 МПа, снижается и оптимальная плотность тока, до $0,75 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. При использовании ещё меньшего воздействия активатором из фторопласта микротвердость ещё ниже — 3347–4596 МПа, при максимальной плотности тока $0,16 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Следовательно, снижение эффективности активатора ведет к снижению как микротвердости, так и достигаемых значений плотности тока.

Таким образом, трибоактивация позволяет получать осадки железа с высокой микротвердостью в условиях увеличения скорости осаждения покрытий на порядок. Получаемые в результате активированные железные покрытия, как видно из рис. 4, имеют мелкокристаллическое строение и не отслаиваются от подложки.

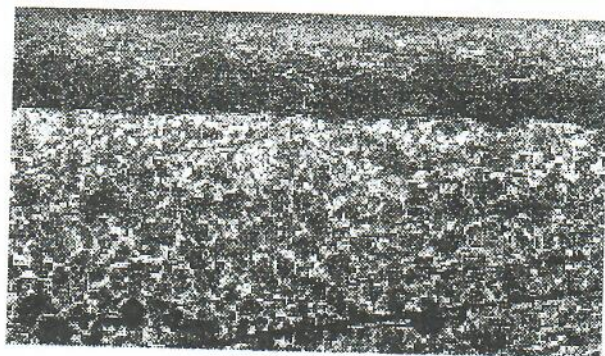


Рис. 4. Микрофотография образца с активированным железным покрытием (микрошлиф $300\times$), полученным при $i_K = 2,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ в оксалатно-сульфатном электролите при $T = 323 \text{ К}$ и при $\tau = 15 \text{ мин}$)

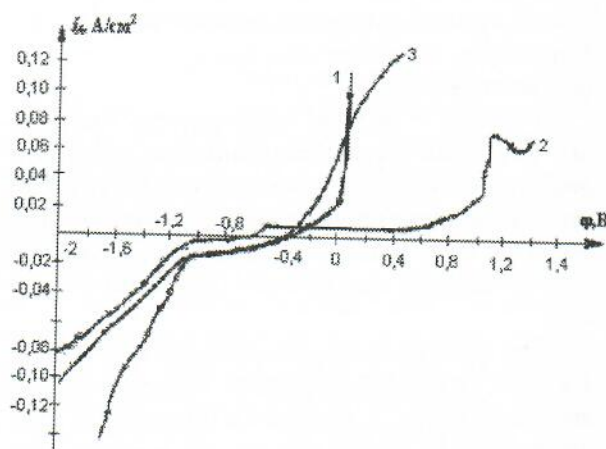


Рис. 5. Потенциостатические поляризационные кривые, полученные в растворе $0,1 \text{ М NaCl}$ на электролитических железных покрытиях, осажденных из оксалатно-сульфатного электролита без активации (кривая 1) и в случае обработки алмазной связкой (кривые 2, 3) при плотностях тока, $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$: 1 — 0,03; 2 — 1,00; 3 — 2,50 (потенциалы приведены по водородной шкале)

При потенциостатической поляризации железных покрытий, осажденных без механической активации из оксалатно-сульфатного электролита, в широком интервале потенциалов поляризационная кривая 1 (рис. 5) имеет плавный вид, характерный для электрохимического поведения электролитического железа в различных средах. Кривая 2, характеризующая поведение активированного образца, имеет заметно другую форму. В отрица-

тельной области потенциалов отмечена предельная плотность при потенциале $-1,6$ В, составляющая $0,06 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, что связано с критическим газонаполнением электрода выделяющимся водородом.

Такая плотность тока отмечается при заметно меньшем потенциале, чем в случае неактивируемого образца ($-1,4$ В) и имеет меньшую величину, чем в случае кривой 1 ($0,12 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$). В целом, кривая 2 характеризуется областью значительно меньших плотностей тока, чем на неактивированных образцах, что проявляется и при переходе от катодной поляризации к анодной. В анодной области интенсивное растворение активированных образцов начинается лишь при потенциале $1,0$ В, достигая предельной плотности тока $0,08 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Различия кривых 1, 2 связаны и с плотностями тока, использованными при получении осадков ($0,03 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ в случае кривой 1 и $1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ в случае кривой 2). Кривая 3, отвечающая плотности тока $2,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, уже смещена в область больших токов, и для нее характерны предельные точки $0,065 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ при потенциале $-1,55$ В в катодной и $0,12 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ при $0,4$ В в анодной областях.

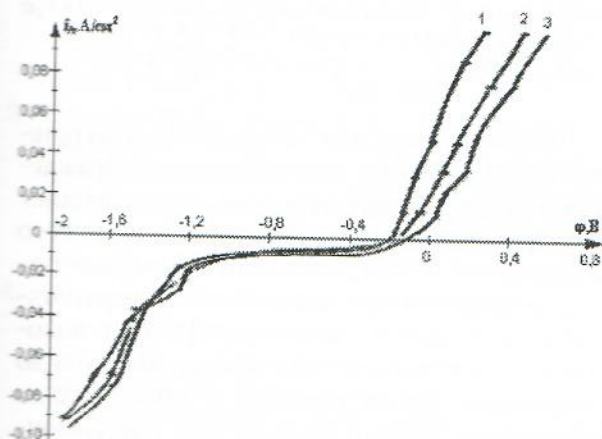


Рис. 6. Потенциостатические поляризационные кривые, полученные при коррозионных испытаниях электролитических железных покрытий, осажденных из оксалатно-сульфатного (кривая 1) и сульфаминового (кривые 2, 3) электролитов при плотностях тока, $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$: 1 — $0,08$; 2 — $0,25$; 3 — $4,0$; с различными активаторами: 1 — фторопласт, 2 — ОТ-4, 3 — абразив

На рис. 6 приведены результаты коррозионных измерений на образцах, обработанных различными активаторами. По сравнению с алмазным активатором только абразив дает возможность обеспечить более высокие катодные плотности тока. В целом, по мере усиления активирующего действия при переходе от активаторов из фторопласта (кривая 1)

к активаторам из титанового сплава ОТ-4 (кривая 2) и к абразиву (кривая 3) наблюдается заметное повышение антикоррозионных свойств. Причины этого в отличии условий получения активированных покрытий от обычных гальванических процессов.

Для недеформируемых железных покрытий пассивация преимущественно происходит за счет ингибирования [13] в виде хемосорбции с возможным последующим превращением хемосорбированного слоя $\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{O}\dots\text{O}_2)_{\text{адс}} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ и образования оксидных пленок FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , что отвечает плотности тока коррозии $57 \cdot 10^{-6} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Относительно невысокая коррозионная стойкость таких осадков связана с различиями размеров кристаллов, появлением промежутков между ними, отсутствием плотной упаковки.

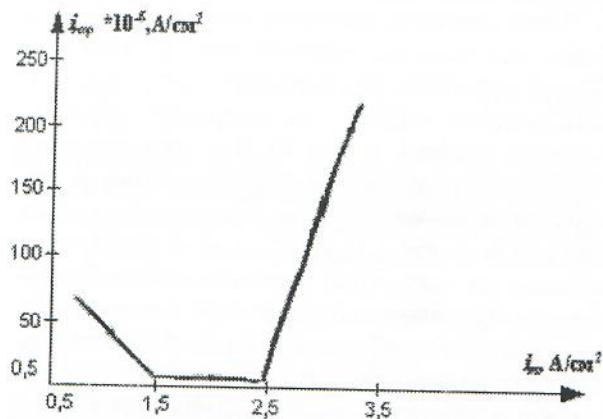


Рис. 7. Зависимость тока коррозии от катодной плотности тока, при которой производилось осаждение железных покрытий, активируемых алмазной связкой, из оксалатно-сернокислого электролита

В условиях механической активации, когда осадки получают при скоростях процесса больше на два и три порядка, уже для осадка, отвечающего катодной плотности тока $1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, ток коррозии снижается до $43 \cdot 10^{-6} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ (рис. 7).

Дальнейшее повышение плотности тока ведет к стабилизации тока коррозии в пределах $2 \dots 9 \cdot 10^{-6} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ при $1,5 \dots 2,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Это обусловлено тем, что при формировании покрытий в приэлектродном слое за счет подщелачивания катодного пространства, вследствие выделения водорода, ускоряется гидролиз гексааквакатионов $\text{Fe}(\text{II})$. За счет структурно-термической активации становятся возможными реакции Шикорра [14] с образованием гидроксида $\text{Fe}(\text{III})$ $2\text{Fe}(\text{OH})_2 +$

**Плотности токов обмена и стационарные потенциалы для хромовых покрытий,
полученных при 322 К**

Условия измерения	$i_0 \cdot 10^4, \text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	$\varphi_c, \text{В}$
1. Без механической активации и перемешивания раствора	1,259	-0,190
2. Без механической активации с перемешиванием	7,601	0,295
3. При механической активации и перемешивании	10,011	0,365

+ H₂O ⇌ 2Fe(OH)₃ + H₂ и других пассивирующих фаз [FeO(OH)]_n, nFe₃O₄, их разложение и рекристаллизация. Формируются как мелкокристаллические осадки железа, ток и мелкие округлые кристаллы пассивирующих фаз, имеющие плотную упаковку, которая препятствует подходу молекул кислорода к металлу и выходу ионов железа в раствор.

Относительно ненапряженные осадки подвергаются пластической деформации активатором, происходит наклеп и формируются вторичные структуры, что ведет к пассивации поверхности.

При электроосаждении железа в области более высоких плотностей тока (3 А·см⁻² и более) коррозионная стойкость активированных осадков падает, ток коррозии, соответственно, растет (см. рис. 7). За счет активации становится возможным формирование на поверхности высокотемпературных кластерных фаз вюстита Fe_{1-x}O (0,05 < x < 0,15), происходит их частичная диссоциация с образованием протяженных дефектов по механизму кристаллографического сдвига. Осаждаются более напряженные покрытия с увеличенной концентрацией несовершенств структуры, поэтому на пластическую деформацию их активатором накладывается частичный захват им покрытия и растяжение осадка, что ведет к депассивации катодного процесса.

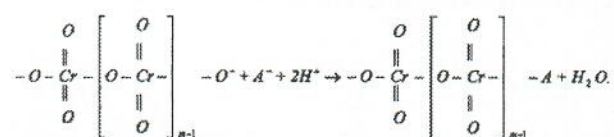
Таким образом, электролитические железные покрытия, получаемые в условиях трибоактивации или в широком интервале катодных плотностей тока имеют повышенную защитную способность. Это достигается за счет формирования оксидно-гидроксидных фаз железа, последующего их разложения и рекристаллизации. Осадки, получаемые при более повышенных плотностях тока, не имеют высокой коррозионной стойкости из-за роста концентрации несовершенств структуры.

4. ОСАЖДЕНИЕ ХРОМА

Возможность получения высококачественных хромовых покрытий при активации изучена ранее [6]. При изучении теоретических аспектов электроосаждения хрома были

определены плотности тока обмена и стационарные потенциалы по анализу полупологарифмических анодных и катодных участков поляризационных кривых, представленные в таблице.

Из таблицы следует, что при последовательном усилении воздействия на электрод — вначале перемешиванием, затем дополнительно механически — поверхность переходит в более активное состояние (растут i_0), однако одновременно становится более склонной к пассивации (растут φ_c). Причиной последней служат превращения образующихся в поверхностном слое оксианионов Cr (VI) с участием анионов А- (например, HSO₄⁻) [15]:



Таким образом, для хромирования получены новые данные о кинетике электроосаждения в активируемых условиях, что позволяет варьировать режимы гальваномеханического осаждения и открывает перспективы реализации технологии получения осадков с различной структурой и свойствами [11]: от волокнистой структуры в виде многогранников до переходной, соответственно; от молочного до блестящего хрома с повышенной коррозионной стойкостью (в частности, к фреттинг-коррозии) и износостойкостью.

ВЫВОДЫ

1. Электролитические железные покрытия, получаемые в условиях трибоактивации в широком интервале катодных плотностей тока, имеют повышенную защитную способность за счёт формирования оксидно-гидроксидных фаз железа, последующего их разложения и рекристаллизации.

2. Увеличение числа центров кристаллизации при механической активации позволяет формировать мелкокристаллические осадки железа и хрома.

3. Механическая активация частично устраняет ингибирующий слой на поверхности железа, состоящий преимущественно из адсорбированных гидроксильных групп, образующихся в результате диссоциативной адсорбции молекул воды.

4. Для хромовых покрытий отмечен рост плотностей токов обмена, указывающий на переход поверхности в более активное состояние при трибоактивации.

5. При трибоактивации в процессе электроосаждения железа и хрома формируются покрытия, содержащие в качестве микрофазы оксидно-гидроксидные соединения металлов. Износостойкость получаемых покрытий повышена, поскольку при трении частично реализуется диффузионно-вакансионный механизм деформирования без накопления дефектов, свойственных усталостным процессам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Obretenov W., Bostanov V., Popov V.** Stochastic characters of two-dimensional nucleation in the use electrocrystallization of silver // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 132. P. 273–276.
2. **Зелинский А. Г., Бек Р. Ю., Попов В. И.** Зависимость емкости серебряного электрода с обновляемой поверхностью от pH растворов перхлората натрия // *Электрохимия.* 1986. Т. XXII, вып. 4. С. 525–528.
3. **Barykin N. P., Popov V. I., Sergeeva Z. V., Kharlamov Yn. A.** Electrochemical technology development of modifying surface by solid-lubricant coating // *The 2nd Russian-Sino Symp. on Astronautical Science and Technique: Abstracts.* Samara, 1992. P. 118.
4. **Акмаев О. К., Попов В. И.** Электроосаждение железных покрытий при механической активации // *Технология механообработки — физика процессов и оптимальное управление: Междунар. науч.-техн. конф. Уфа, 1994.* С. 79–80.
5. **Акмаев О. К., Попов В. И.** Модифицирование поверхностного слоя гальваномеханической обработкой // *Автоматизированные технологические и мехатронные системы в машиностроении: Сб. тр. Уфа, 1997.* С. 75–76.
6. **Попов В. И., Акмаев О. К.** Технология получения износостойких покрытий при трибоактивации // *Перспективные материалы, технологии, конструкции: Сб. науч. тр. Вып. 4. Красноярск: Сибирск. аэрокосмич. академия, 1998.* С. 601–605.
7. **Попов В. И., Салихов И. А., Акмаев О. К., Адашева С. Л.** Электроосаждение износостойких железных покрытий при трибоактивации // *Перспективные технологии физико-химической размерной обработки и формирования эксплуатационных свойств металлов и сплавов: Сб. статей Всерос. науч.-практ. конф. Уфа, 2001.* С. 112.
8. **Попов В. И., Салихов И. А., Акмаев О. К.** Электроосаждение износостойких коррозионно-стойких покрытий хромом и железом при периодической трибоактивации // *Защитный покрытия в машиностроении и приборостроении: Сб. матер. Всерос. науч.-практ. конф. Пенза, 2001.* С. 23–24.
9. **Попов В. И., Салихов И. А., Акмаев О. К.** Электроосаждение износостойких покрытий на основе железа, никеля и хрома при трибоактивации // *Современные электрохимические технологии в машиностроении: Сб. статей и тез. докл. III Междунар. науч.-практ. сем. Иваново: ИГХТУ, 2001.* С. 47–48.
10. **Попов В. И., Салихов И. А.** Гальваномеханическое модифицирование поверхности металлических материалов // *Инновации в машиностроении: Сб. статей II Всерос. науч.-практ. конф. Пенза, 2002.* С. 83–84.
11. **Попов В. И., Бердиганова Е. В., Акмаев О. К.** Электроосаждение износостойких покрытий, содержащих железо, хром и сплавов хром-железо // *Современная электротехнология в машиностроении: Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. Тула: ТГУ, 2002.* С. 182–187.
12. **Подборнов Н. В., Жихарев А. И., Жихарев И. Г.** Модель ориентированного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов // *Электрохимия.* 1990. Т. 26, вып. 7. С. 831–838.
13. **Агладзе Т. Р.** О механизмах электродных процессов на металлах группы железа // *Электрохимия.* 2000. Т. 36, 8, 10. С. 1197–1204.
14. **Шеханов Р. Ф., Лукомский Ю. Я., Жуков Ю. А.** Электроосаждение железа из оксалотных комплексов // *Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология.* Т. 39, вып. 6. С. 72–75.
15. **Horanyi G.** Anion adsorption in the course of dichromate reduction on a smooth gold electrode in aqueous acid solutions // *J. of Solid State Electrochem.* 2000. V. 4, Iss. 3. P. 153–158.

ОБ АВТОРАХ



Попов Владимир Иванович, доц. каф. общ. химии УГАТУ. Инж.-химик-технолог (Казанск. химико-технологич. ин-т, 1967). Канд. хим. наук в области электрохимич. производства (УПИ, 1974). Исследования по кинетике электрохимических реакций, электрокристаллизации металлов и сплавов.



Акмаев Олег Кашафович,
Доц. каф. автоматизир. технологич. систем УГАТУ. Дипл. инж.-механик (УАИ, 1971). Канд. техн. наук по технологии производств ЛА и двигателей (УАИ, 1983). Исследования в обл. хонингования, гибких производственных систем, гальваномеханической обработки.



Хафизов Рим Назипович,
асп. каф. общей химии УГАТУ. Дипл. инж. в обл. мехатроники (УГАТУ, 2002). Работает над диссертацией о гальваномеханическом упрочнении поверхностей.