

С. Н. Виноградов, О. К. Метальникова

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОГО И КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ХРОМ

Рассматривается процесс электроосаждения износостойкого и коррозионно-стойкого блестящего покрытия сплавом никель-хром. Показано, что для предотвращения окисления ионов хрома (III) до хрома (VI) можно использовать дополнительную анодную ячейку с ионообменной перегородкой. Для поддержания концентрации хрома (III) в заданных пределах электролит периодически корректируется хромокалиевыми квасцами. С целью повышения буферных свойств электролита и увеличения рН гидратообразования хрома (III) в электролит вводят сульфат аммония.

В современном приборостроении и машиностроении большое внимание уделяется созданию и внедрению в производство новых прогрессивных технологий гальванопокрытий, обеспечивающих повышение твердости, износостойкости и коррозионной стойкости, снижение экологической опасности электролитов.

Экологическая опасность гальванического производства и, в частности, электролитов хромирования на основе хрома (VI) приводит к необходимости создания электролитов на основе хрома (III), качество покрытия из которых не хуже, чем покрытия из электролитов на основе хрома (VI).

Предварительные исследования показали, что блестящие покрытия сплавом никель-хром осаждаются из аммиачно-гликолевого электролита.

Исследование комплексообразования никеля и хрома

Наличие в электролите двух лигандов может привести к образованию разнолигандных комплексов никеля и хрома (III), что в значительной степени может изменить кинетику и механизм разряда ионов на катоде.

Никель образует достаточно устойчивый комплекс с аммиаком с координационным числом, равным 4, типа $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, константа нестойкости которого равна $1,2 \cdot 10^{-8}$ [1, 2]. При большом избытке аммиака ($\text{pH} > 9,5$) возможно образование комплекса с координационным числом, равным 6. В слабокислой среде при $\text{pH} 4,5$ образование аммиачного комплекса протекает медленнее и при значительном избытке ионов аммония.

На рисунке 1 представлены кривые спектра поглощения сульфата никеля при $\text{pH} 4,5$ и раствора никеля в присутствии восьмикратного избытка ионов аммония. Как видно из графика, при длине волны 660 нм наблюдается увеличение плотности раствора. В растворе присутствуют в основном комплекс диаквадиамминоникеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_4)_2]^{2+}$ и в незначительных количествах комплекс типа тетраамминоникеля $[\text{Ni}(\text{NH}_4)_4]^{2+}$.

При введении в аммиачный комплекс никеля аминокусусной кислоты (АУК) максимум светопоглощения увеличивается, что указывает на образование смешанного аминоаминокусусного комплекса типа $[\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{АУК})]$. С увеличением соотношения аминокусусной кислоты и аквааммиачного ком-

плекса никеля максимум светопоглощения при $\lambda = 650$ нм увеличивается (рис. 1), что свидетельствует о внедрении во внутреннюю сферу комплекса соединения второй молекулы аминокислоты с образованием диамминодиаминацетатного комплекса никеля состава $[\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{AУК})_2]^2$.

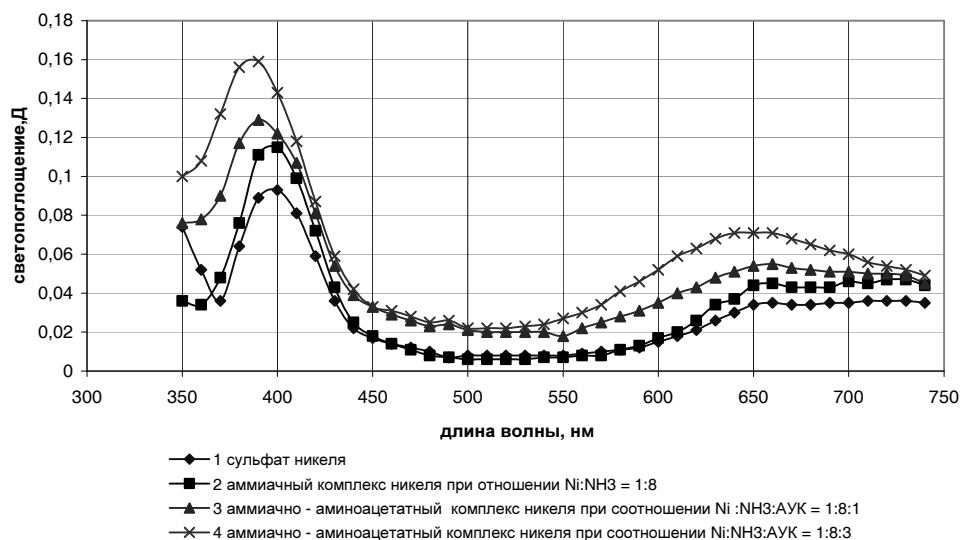


Рис. 1 Кривые светопоглощения растворов никеля

Хром (III) также образует комплексные соединения с аммиаком и гликоколом (рис. 2) [3]. Однако процесс образования идет очень медленно. В этом случае также происходит медленное образование разнолигандного аммиачногликоколевого комплекса, и только после выдержки раствора при температуре 90–95°C в течение 30 минут происходит завершение образования разнолигандного комплекса.

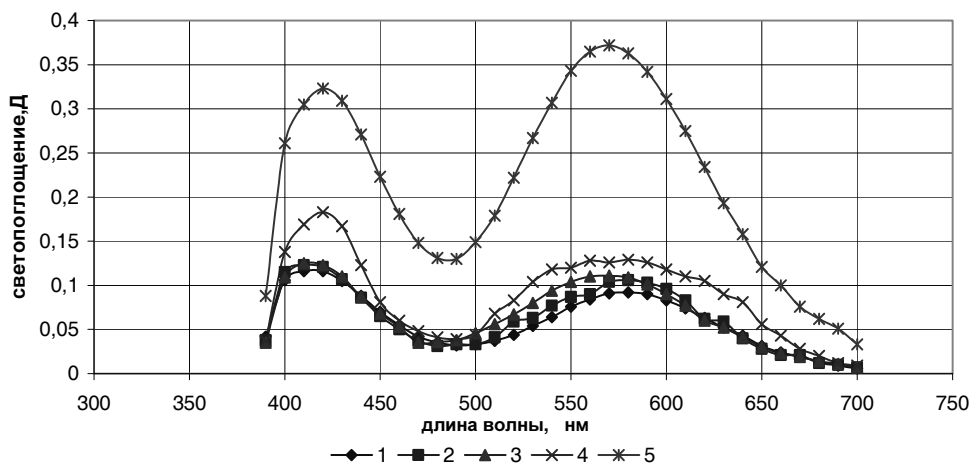


Рис. 2 Кривые светопоглощения растворов сульфата хрома (III) (1) и аммиачно-аминоацетатных комплексов хрома (III) (2–5). Время выдержки до измерения (час): 2 – 0,5 при $t = 20^\circ\text{C}$; 3 – 24 при $t = 20^\circ\text{C}$; 4 – 72 при $t = 20^\circ\text{C}$; 5 – 0,5 при $t = 90\text{--}95^\circ\text{C}$

Таким образом, в растворе электролита для осаждения сплава никель-хром ионы никеля и хрома (III) находятся в виде разнолигандных гликоколевоаммиачных комплексов.

Стабилизация электролита для осаждения сплава никель-хром

При электроосаждении сплава в кислом и слабокислом электролите на электродах протекают следующие реакции.

На катоде протекают реакции:



Как видно из уравнений, на катоде может осаждаться сплав никель-хром по реакциям (1), (2), (5), (6). Вследствие высокой поляризации разряда никеля его потенциал легко достигает потенциала выделения хрома по реакции (5).

На свинцовом аноде в кислой среде протекают реакции:



Кислород на свинцовом электроде выделяется со значительным перенапряжением, которое при плотности тока $0,01 \text{ А/см}^2$ составляет $\eta_{\text{O}_2} = 1,19 \text{ В}$, поэтому потенциал электрода превышает потенциал окисления хрома (III) до хрома (VI), и на аноде может протекать реакция (8), т.е. реакция окисления хрома (III). Кроме того, хром (III) в растворе будет окисляться выделяющимся на аноде кислородом.

Таким образом, в процессе электролиза электролит будет обогащаться хромом (VI), что скажется на качестве покрытия, составе сплава и скорости его осаждения.

Для предотвращения окисления хрома (III) до хрома (VI) в процессе электроосаждения анодное пространство отделили от катодного ионообменной перегородкой. В качестве ионообменной перегородки использовали анионообменную мембрану МА-40. Эта мембрана не пропускает из катодного пространства в анодное ионы никеля и хрома (III), поэтому окисления хрома (III) на аноде не будет (рис. 3).

В случае применения анионообменной мембраны в катодном пространстве находится электролит, содержащий гликоколево-аммиачные комплексы никеля и хрома (III), в анодном пространстве находится серная кислота концентрации 30–50 г/л.

Из катодного пространства в анодное могут переходить анионы, в частности анионы SO_4^{2-} , а катионы никеля и хрома (III) переходить не будут. На катоде будут протекать реакции (1)–(5), на аноде – реакция (7).

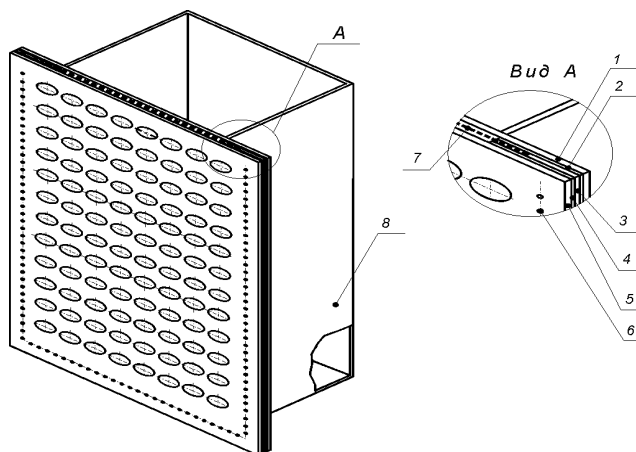


Рис. 3 Электрохимическая ячейка с анионообменной мембраной:
1, 5 – виниловая, перфорированная перегородка; 2, 3, 4 – резиновые прокладки;
7 – анионообменная мембрана; 8 – корпус ячейки

В процессе электролиза катодный электролит будет обедняться ионами никеля и хрома (III), и для поддержания постоянства состава электролит приходится систематически корректировать по ионам никеля и хрома (III).

Анодное пространство будет обогащаться серной кислотой за счет перехода из катодного пространства анионов SO_4^{2-} . При этом электролит катодного пространства будет постепенно защелачиваться за счет реакции (3), поэтому периодически необходимо корректировать pH катодного электролита. Из анодного пространства периодически необходимо выводить серную кислоту вследствие ее накопления и корректировать ей pH катодного электролита.

Эти недостатки частично можно устранить, применив два анода: свинцовый – в анодном пространстве с ионообменной мембраной и растворимый никелевый анод – в электролите (рис. 4).

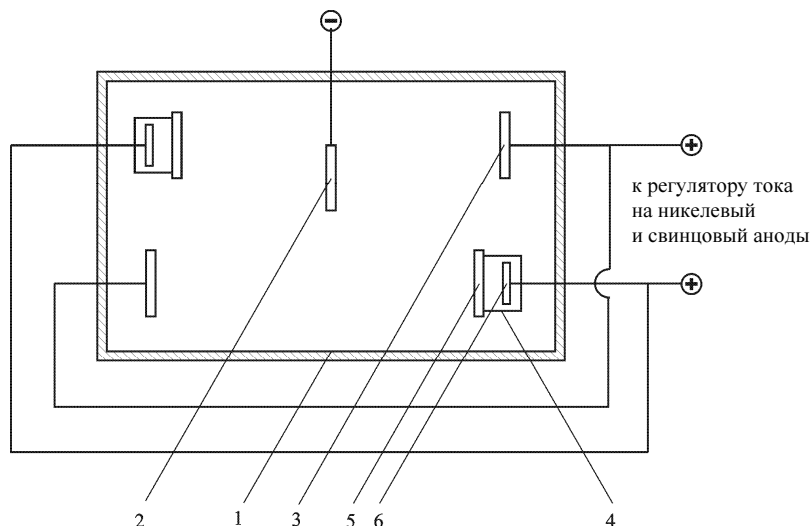


Рис. 4 Схема электроосаждения сплава никель-хром: 1 – гальваническая ванна;
2 – катод; 3 – никелевый анод; 4 – дополнительная анодная ячейка;
5 – ионитовая мембрана МА-40; 6 – аноды из нержавеющей стали или свинца

Ток от источника постоянного тока через делитель подается отдельно на свинцовый и никелевый анод. На свинцовом аноде протекает реакция (7), а на никелевом аноде реакция растворения анода



Плотность тока на никелевом аноде должна быть ниже величины, при которой потенциал анода достигает потенциала реакции (8) – окисления хрома (III) до хрома (VI).

Как видно из рисунка 5, при плотности тока приблизительно 2 A/дм^2 имеется площадка предельного тока, вызванная предельным током диффузии ионов никеля, и при потенциале от $+0,5 \text{ В}$ до $+0,8 \text{ В}$ протекает процесс растворения никеля и выделения кислорода. Однако скорость растворения никеля превышает скорость выделения кислорода, т.к. выход по току растворения никеля составляет около 80%. При потенциале $+0,8 \text{ В}$ и плотности тока 5 A/дм^2 наступает пассивация анода и ток резко снижается. Стабильное растворение никелевого анода может протекать до $E = +0,6 \text{ В}$, т.е. до плотности тока 3 A/дм^2 . Рабочую плотность тока растворения никелевого анода необходимо поддерживать до 2 A/дм^2 .

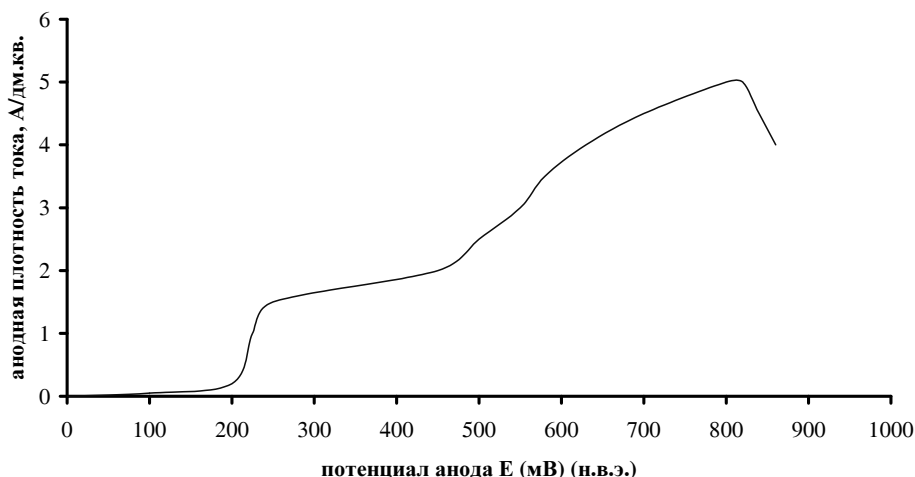


Рис. 5 Потенциодинамическая анодная поляризационная кривая никеля в электролите никелирования

Падение напряжения в системе катод – свинцовый анод равно сумме потенциала реакции (7), перенапряжения выделения кислорода, падения напряжения на анионообменной мембране, падения напряжения в электролите и потенциала катода

$$E_{\text{сист1}} = E_{\text{O}_2} + \eta_{\text{O}_2} + E_{\text{а.м}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кат}}. \quad (10)$$

Падение напряжения в системе катод – никелевый анод равен сумме потенциала никелевого анода, падения напряжения в электролите и потенциала катода

$$E_{\text{сист1}} = E_{\text{Ni, а}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кат}}. \quad (11)$$

В уравнениях (10) и (11) не учитываются падение напряжения на анодах и в контактах, т.к. они примерно равны в обеих системах.

Соотношение токов на свинцовом и никелевом анодах с учетом электрохимических эквивалентов, выхода сплава по току и содержания хрома в сплаве должно быть следующим:

– общий ток в ванне равен:

$$I_{\text{об}} = I_{\text{спл}} + I_{\text{H}_2} = I_{\text{Ni}} + I_{\text{Pb}},$$

где $I_{\text{спл}}$ – ток, идущий на осаждение сплава, $I_{\text{спл}} = 0,2 I_{\text{об}}$; I_{H_2} – ток, идущий на выделение водорода, $I_{\text{H}_2} = 0,8 I_{\text{об}}$; I_{Ni} – ток, идущий на никелевый анод, в относительных единицах:

$$I_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{K_{\text{Ni}}} = \frac{0,85}{1,095} = 0,776 \approx 0,75;$$

I_{Pb} – ток, идущий на свинцовый анод для осаждения хрома и никеля на катоде, в относительных единицах:

$$I_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{K_{\text{Cr}}} = \frac{0,15}{0,647} = 0,23 \approx 0,25,$$

где K_{Ni} и K_{Cr} – электрохимические эквиваленты никеля и хрома (III);

$$I_{\text{об}} = 0,2 \cdot 0,75 I_{\text{об}} + 0,2 \cdot 0,25 I_{\text{об}} + 0,8 I_{\text{об}} = 0,15 I_{\text{об}} + 0,05 I_{\text{об}} + 0,8 I_{\text{об}}.$$

Общий ток на анодах делится пропорционально выделению никеля, хрома и водорода.

На свинцовый анод подается ток:

$$I_{\text{Pb}} = 0,05 I_{\text{об}} + 0,8 I_{\text{об}} = 0,85 I_{\text{об}}.$$

На никелевый анод подается ток:

$$I_{\text{Ni}} = 0,15 I_{\text{об}}.$$

К никелевому аноду и к свинцовому аноду, находящемуся в анодной ячейке, подается ток от анодной клеммы источника тока через делитель.

Электроосаждение вели из электролита состава (г/л): сульфат никеля – 80; хлорид никеля – 20; хромокалиевые квасцы – 40; аминокусусная кислота – 220; сульфат аммония – 200; борная кислота – 30; 2-бутиндиол-1,4 – 0,3; сахарин – 1,5.

В интервале рН от 4,0 до 5,0 при температуре 60°C, плотности тока 4,0–6,0 А/дм² и концентрации хрома (III) 35–45 г/л осаждаются блестящие покрытия сплавом с содержанием хрома 17%. При рН ниже 3,5 и выше 5,5 осаждаются менее блестящие покрытия, что связано с режимом осаждения никеля.

Для оптимизации технологического процесса электроосаждения сплава было получено многофакторное уравнение, которое устанавливает зависимость критерия оптимизации с входными параметрами, влияющими на процесс [4].

Для сплава никель-хром критерием оптимизации является содержание хрома в сплаве, а входными параметрами – концентрация хрома (III) в электролите, плотность тока, температура и pH электролита.

Уравнение регрессии, адекватно описывающее влияние технологических факторов на состав сплава никель-хром, имеет вид

$$y = 10,86 + 1,46x_1 + 0,81x_2 + 1,34x_3 + 1,54x_4 + 0,11x_1x_2 + 0,11x_1x_3 - 0,11x_1x_2x_3 - 0,11x_1x_2x_4 + 0,11x_1x_2x_3x_4. \quad (12)$$

Как видно из уравнения, на состав сплава в значительной степени оказывают влияние единичные факторы: концентрация хрома (III) в электролите, плотность тока, температура и pH электролита. В меньшей степени оказывают влияние факторы взаимодействия: концентрация хрома (III) в электролите – плотность тока, температура – pH электролита, концентрация хрома в электролите – плотность тока – температура, концентрация хрома (III) в электролите – плотность тока – pH электролита. Такое влияние факторов на состав покрытия позволяет в процессе электроосаждения поддерживать состав сплава в заданных пределах путем изменения режима осаждения, не прибегая к корректированию электролита солями хрома (III).

Свойства электролитического сплава никель-хром

Исследование физико-механических и защитных свойств покрытия сплавом никель-хром проводили на образцах, полученных из разработанного электролита. Гальванические покрытия сплавом, осажденным при оптимальных режимах осаждения, полублестящие и блестящие белого цвета содержат 15–20% хрома.

Легирование никеля хромом значительно повышает твердость и износостойкость покрытия. На повышение твердости оказывает влияние дефектность кристаллического строения вещества, а также процентное содержание хрома.

Так, при нагрузке на пирамидку 50 г микротвердость составляет (таблица 1) для никеля и сплава никель-хром соответственно 4,5 и 4,95 ГПа. Повышение микротвердости вызвано внедрением в кристаллическую решетку никеля атомов хрома.

Необходимо отметить, что внутренние напряжения у покрытий сплавом значительно ниже, чем у чистого никеля. Это связано с меньшей наводороживаемостью покрытия сплавом никель-хром по сравнению с чистым никелем. Гальванические покрытия с меньшими значениями внутренних напряжений менее склонны к образованию микротрещин и отслаиванию покрытия от основы.

Легирование никеля хромом приводит к увеличению износостойкости покрытия более чем в 14 раз. Коррозионные испытания, проведенные в камере влаги в течение 56 суток и камере соляного тумана в течение 7 суток, показали, что после климатических испытаний внешний вид покрытий на образцах со сплавом никель-хром практически не изменился, а никелевое покрытие немного потускнело. После испытания в камере соляного тумана на никелевом покрытии появились незначительные очаги коррозии.

Таким образом, оптимальными режимами электролиза для получения блестящих покрытий сплавом никель-хром являются: плотность тока 4,0–

6,0 А/дм², температура 40–60°C, рН 4,0–5,0. Гальванические покрытия сплавом, осажденные при оптимальных режимах осаждения, содержат 15–20% хрома.

Таблица 1

Структурные и физико-механические свойства

	никель	никель-хром
Внешний вид	блестящий	полублестящий
Микротвердость, ГПа, при нагрузке на пирамидку $P = 50$ г.	4,5	4,95
Износостойкость при нагрузке на контакт 200 г/мм ² , количество переключений	10 000	148 000
Внутренние напряжения, МПа	320	120
Коррозионная стойкость:		
а) камера влаги ($t = 40^\circ\text{C}$, влажность 95–98%), 56 суток	потемнение	изменений нет
б) камера соляного тумана ($t = 270^\circ\text{C}$), 7 суток	очаги коррозии	изменений нет
Микроструктура	ГЦК	ОЦК
Структура покрытия	мелкозернистая	мелкозернистая с преобладанием частиц округлой формы

Список литературы

1. **Лурье, Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1965. – 350 с.
2. **Ящимирский, К. Б.** Константы нестойкости комплексных соединений / К. Б. Ящимирский, В. П. Васильев. – М. : АН СССР, 1959. – 306 с.
3. Патент 2139368 РФ. Способ электрохимического нанесения хромовых покрытий на металлы и сплавы / Виноградов С. С., Кудрявцев В. Н., Ярлыков М. М., Шахмайер С. Б.
4. **Ахназарова, С. Л.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа. – 1978. – 319 с.