УДК 621.357.7

КОМПОЗИЦИОННО-КЛАСТЕРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ «ТРЁХВАЛЕНТНОГО» ХРОМА И СПЛАВОВ НИКЕЛЯ

© 2012 Р.К. Салахова¹, В.В. Семенычев¹, А.Б. Тихообразов¹, И.В. Исходжанова²

¹Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов ² Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», г. Москва

Поступила в редакцию 10.10.2012

Исследованы триботехнические характеристики антифрикционных, износостойких кластерных никелевых и хромовых композиционных покрытий, модифицированных микрочастицами оксидов металлов. Выбраны способы введения частиц в электролиты и доставки их к покрываемой поверхности, проведена оценка распределения микрочастиц в матрице покрытия. Методом математического планирования экспериментов оптимизированы режимы осаждения композиционных покрытий и рассчитаны уравнения регрессии, позволяющие получать покрытия с заданными свойствами. Ключевые слова: композиционные никелевые и хромовые покрытия, наноразмерные частицы оксидов металлов, микрочастицы Al₂O₃+ MoS₂, трение-износ

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из наиболее важных направлений современной гальваники и диктуется потребностью машиностроительной отрасли в увеличении ресурса деталей пар трения-скольжения. Перспективность технологических процессов упрочнения изделий композиционными покрытиями обусловлена уникальными свойствами формируемых осадков, сочетающих в себе характеристики матрицы и вводимого наполнителя, а также более низкой себестоимостью КЭП по сравнению с осаждением многокомпонентных сплавов [1].

Многочисленные публикации отечественных и зарубежных авторов в основном посвящены композиционным покрытиям на основе никеля [2, 3], а статей и патентов касающихся КЭП на основе хрома значительно меньше, причем большая часть из них относится к покрытиям с «шестивалентной» матрицей. Создание композиционных покрытий на основе трёхвалентного хрома является наиболее перспективным направлением в этой области, обеспечивающим не только получение заданного уровня свойств, но и снижение класса экологической опасности процесса хромирования с 1-го на 2ой. Разрабатываемые нами так называемые композиционно-кластерные гальванические покры-

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник сектора. E-mail: untcviam@viam.ru Семенычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории.

E-mail: untcviam@viam.ru

Тихообразов Андрей Борисович, ведущий инженер-технолог. E-mail: untcviam@viam.ru

Исходжанова Ирина Васильевна, научный сотрудник. E-mail: irna.iskh@gmail.com тия (ККГП), т.е. покрытия, полученные в электролитах в присутствии как наноразмерных, так и микрочастиц различной природы – это новый класс антифрикционных износостойких покрытий, который непременно должен занять свою нишу в многочисленной классификации металломатричных композиционных покрытий.

Для осаждения композиционных покрытий на основе никель-кобальтового сплава в качестве базового состава использовали сульфаминовокислый электролит, а для получения композиционных покрытий на основе хрома (III) – оксалатно-сульфатный электролит. В данные электролиты были введены суспензии наноразмерных частиц оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2) и микрочастиц оксида алюминия α , γ фазы, а также дисульфида молибдена, приготовленные диспергированием в ультразвуковой установке. Дисперсность наночастиц составила ~ 40 нм, микрочастиц до 10 мкм. Характеристики нанопорошков Al_2O_3 и ZrO₂ представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведены фотографии микрочастиц оксида алюминия (б-фаза Al_2O_3 , оплавленные), полученные с помощью оптического микроскопа фирмы «Leica» и цифровой камеры VEC-335. Микроскопическими исследованиями определена дисперсность и форма вводимых в электролит микрочастиц Al_2O_3 . Установлено, что дисперсная фаза состоит из частиц двух типов: основная часть – круглые сфероидальные микрочастицы диаметром 3-10 мкм, единичные частицы – осколочного типа дисперсностью до 10 мкм.

Покрытия осаждали на образцы из стали 30ХГСА. Никелирование проводили с использованием нестационарных (импульсных) режимов осаждения, оптимизация которых по скважнос-

Характеристики наноразмерных частиц	Al ₂ O ₃ (а-фаза, корунд)	ZrO_2
Форма частиц	сферическая	сферическая
Размер частиц, нм	5-100	5-100
Среднее значение дисперсности, нм	40	35
Удельная площадь поверхности, м ² /г	32	37

Таблица 1. Характеристики наночастиц оксидов металлов



Рис. 1. Изображения частиц порошка Al_2O_3 , полученные на оптическом микроскопе в светлом (а) и тёмном (б) поле, х500

ти тока и частоте импульсов обеспечила осаждение никель-кобальтовых сплавов с содержанием кобальта до 20% и величиной микротвёрдости до 6300 МПа. Состав никель-кобальтового сплава определяли методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICAP 6500.

С помощью двухфакторной модели математического планирования эксперимента рассчитаны уравнения регрессии осаждения антифрикционных износостойких ККГП на основе хрома (III) и никеля, описывающие зависимость микротвёрдости и скорости осаждения композиционных покрытий от токовых и температурных режимов.

Факторами оптимизации режимов осаждения композиционных покрытий (X₁, X₂) выбраны: для ККГП на основе хрома (III) – плотность тока и температура электролита, для никелевых ККГП – скважность тока и частота импульсов соответственно. Параметрами оптимизации выбраны микротвёрдость покрытий Y₁ (МПа) и скорость осаждения Y₂ (мкм/мин). На основании экспериментов, проведённых в соответствии с выбранной матрицей, получены следующие уравнения регрессионной зависимости:

Для осаждения ККГП на основе хрома (III):

$$Y_{1(Cr)} = 10600 + 280X_{1} - 1170 X_{2} + + 350 X X_{2} - 150 X^{2} - 600 X^{2}$$
(1)

$$Y_{2 (Cr)} = 0.73 + 0.2X_1 - 0.1X_2 - 0.2X_1^2$$
 (2)
Для осаждения ККГП на основе никеля:

$$Y_{1(Ni)} = 5700 + 333,3 X_1 - 433,3 X_2 +$$

$$+ 100 X_1 X_2 - 100 X_2^2$$
(3)
$$Y_{0.000} = 0.79 + 0.22 X_1 - 0.12 X_2 -$$

$$-\frac{2(N_1)}{0.02X_1X_2} + 0.02X_1^2 + 0.02X_2^2$$
(4)

Отклонение расчётных значений функций отклика от экспериментальных данных для процессов осаждения никелевых и хромовых ККГП не превышает 10%, что свидетельствует об адекватности полученных математических моделей и возможности их использования для получения покрытий с заранее заданными свойствами.

Как известно, необходимыми условиями включения частиц второй фазы в матрицу покрытия являются их седиментационная устойчивость в электролите, доставка к покрываемой поверхности и заращивание основным металлом. В результате проведённых экспериментов выбран способ доставки микрочастиц к катоду: принудительная подача электролита в прикатодное пространство (циркуляция) – для электролита хромирования; перемешивание электролита воздухом (барботаж) – для электролита никелирования. При этом скорость подачи электролита-суспензии в прикатодное пространство, обеспечивающая внедрение микрочастиц в хромовую матрицу, должна составлять порядка 25-30 л/ч.дм².

Объёмное содержание микрочастиц и характер их распределения в матрице покрытий оценивали металлографическим методом, для чего эмпирическим путём была выведена формула расчёта количества микрочастиц (оплавленных, сфероидальных) в покрытии.

$$N = \frac{0.52\delta nd^2}{V} \times 100\%,$$

где n — количество микрочастиц в плоскости поперечного микрошлифа на поверхности квадрата стороной, равной толщине покрытия, шт;

д – толщина покрытия, мкм;

d – диаметр микрочастиц, мкм.

Таким образом, количество микрочастиц композиции $Al_2O_3 + MoS_2$ составило в ККГП на основе никеля – 11,5 об. %, в ККГП на основе





Рис. 2. Изображения планарного шлифа ККГП, х200: а – на основе Cr (III); б – на основе никеля

хрома (III) – 5,8 об. %.

Для оценки морфологии никелевых и хромовых ККГП проведена планарная съемка покрытий методом послойного сложения изображений, снятых с разным фокусом в светлом и темном поле, а также исследованы шлифы по поверхности покрытий (планарные шлифы), фотографии которых представлены на рис. 2.

Из иллюстраций видно, что на поверхности хромовых и никелевых покрытий микрочастицы распределены равномерно. Для оценки толщины покрытий и характера распределения микрочастиц в хромовой и никелевой матрице исследованы поперечные микрошлифы (рис. 3). Установлено, что микрочастицы дисперсностью 5-10 мкм равномерно заращиваются по всей глубине покрытия.

Испытаниями на трение-износ определены триботехнические характеристики разработанных композиционных покрытий и их стандартных аналогов, результаты представлены в табл. 2. Условия проведения испытаний: машина трения И-47; сухое торцовое трение при площади контакта – 2,5 см²; невращающийся образец – исследуемое покрытие, вращающийся образец - сталь 30ХГСА; среда – воздух, скорость скольжения 250 об/мин; $P_{oc} = 10 \text{ кгс}$, время – 60 мин.

Анализ полученных результатов испытаний на трение-износ позволяет сделать вывод о том, что значения износа стандартного хромового и композиционного никелевого покрытий не отличаются, при этом коэффициент трения сопряжённой пары «ККГП на основе никеля – сталь 30ХГСА» в 1,6 раза ниже, чем пары трения «стандартный хром – сталь 30ХГСА». На основании полученных триботехнических характеристик можно также утверждать о преимуществе разработанных покрытий по сравнению с их аналогами.

На фотографиях рис. 4,5 представлен внешний вид поверхности образцов с хромовыми и никелевыми покрытиями после испытаний на трениеизнос. Из иллюстраций видно, что композиционные хромовые и никелевые покрытия, модифицированные сверхтвердыми частицами корунда с добавками антифрикционного наполнителя, обладают былышим сопротивлением износу, т.е. износостойкость ККГП на основе хрома и никеля находится в зависимости от микротвёрдости покрытий (микротвёрдость стандартного хромового покрытия – 8500 МПа, композиционного хромо-





Рис. 3. Фотографии поперечных микрошлифов ККГП толщиной 25-30 мкм, x500: а – на основе Cr (III); б – на основе Ni

Табл. 2. Триботехнические характеристики покрытий

	Вид покрытия	Износ покрытия, мкм	Коэффициент трения
Хромовое	стандартное	7	0,62
	ККГП	4,4	0,5
Никелевое	стандартное	11,2	0,52
	ККГП	7	0,37



Рис. 4. Внешний вид образцов с хромовыми покрытиями после испытаний на трение-износ, x32: а – стандартное хромовое покрытие; б – ККГП на основе хрома (III)



Рис. 5. Внешний вид образцов с никелевыми покрытиями после испытаний на трение-износ, x32: а – стандартное никелевое покрытие; б – ККГП на основе никеля

вого покрытия — 11500 МПа; микротвёрдость стандартного никелевого покрытия — 3500 МПа, композиционного никелевого покрытия — 6300 МПа).

В результате проведённых исследований разработаны антифрикционные износостойкие композиционно-кластерные гальванические покрытия на основе никеля и «трёхвалентного» хрома, превосходящие по триботехническим свойствам традиционные аналоги. Показано, что созданные композиционные никель-кобальтовые покрытия могут быть использованы в качестве износостойкого покрытия взамен стандартного хромового покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями //Машиностроение, Москва, 1982, С.5.
- Клеменкова В.С. Соболева Е.С., Кошель С.Г., Доброхотов В.Б. Исследование коррозионного поведения композиционных никель-фторопластовых // Сборник тезисов докладов, 7-ая Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности», 2010, С.42.
- Целуйкин В.Н., Василенко Е.А., Неверная О.Г., Целуйкина Г.В. Композиционные покрытия на основе никеля: получение и трибологические свойства // Сборник тезисов докладов, 8-ая Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности», 2011, С.84.

COMPOSITE-CLUSTER GALVANIC COATINGS BASED ON "TRIVALENT" CHROMIUM AND ALLOYS OF NICKEL

© 2012 R.K.Salakhova¹, V.V. Semionychev¹, A.B. Tihoobrazov¹, I.V. Iskhodzhanova²

¹Ulyanovsk Science and Technology Center of the All-Russia Institute of Aviation Materials ²Federal State Unitary Enterprise "All-Russia Institute of Aviation Materials", Moscow

Tribological characteristics of anti-friction, wear-resistant cluster nickel and chromium composite coatings, modified by microparticles of metal oxide, were researched. Methods of introduction particles in electrolytes & methods of particles delivery to coated surface were chosen. By method of mathematical planning of experiments were optimized deposition conditions of composite coatings & calculated regression equations, which allow obtaining coatings with desired properties.

Keywords: composite nickel and chromium coatings, nanoparticles of metal oxides, microparticles of $Al_2O_3 + MoS_3$, friction-wear.

Rozalia Salakhova, Candidate of Technical Science, Chief of Sector. E-mail: untcviam@viam.ru Valentin Semyonychev, Candidate of Technical Science, Chief of Laboratory. E-mail: untcviam@viam.ru Andrey Tihoobrazov, Leading Engineer. E-mail: untcviam@viam.ru Irina Iskhodzhanova, Fellow. E-mail: irina.iskh @ gmail.com