

УДК 621.357.7

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННО-КЛАСТЕРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ХРОМА (III)

© 2013 Р.К. Салахова, В.В. Семенычев, Е.В. Тюриков

Ульяновский научно-технологического центр Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 05.11.2013

Выбраны способы введения в электролиты и доставки микрочастиц второй фазы к покрываемой поверхности, обеспечивающие внедрение микрочастиц в матрицу покрытий. Исследована седиментационная устойчивость электролитов-суспензий и проведены микроскопические исследования композиционных никелевых и хромовых покрытий, получаемых в этих электролитах.

Ключевые слова: композиционно-кластерные гальванические покрытия, микрочастицы $Al_2O_3 + MoS_2$, седиментация, металлографический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие перспективных инновационных технологий невозможно без создания материалов нового поколения. Многолетняя отечественная и зарубежная практика показывает, что основная часть высокотехнологичных разработок в ведущих отраслях промышленности и секторах экономики базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства [1].

Создание конструкционных и функциональных материалов с новым уровнем свойств является приоритетным направлением научно-технической деятельности ФГУП «ВИАМ», осуществляемой в соответствии с утверждёнными в институте стратегическими направлениями развития материалов и технологий. Для их реализации в УНТЦ ВИАМ в рамках кластерной гальваники проводятся работы по созданию износостойких композиционно-кластерных гальванических покрытий (ККГП) на основе никеля и хрома (III), которые можно выделить в класс металломатричных композиционных покрытий. Разработка технологии осаждения композиционного хромового покрытия с «трёхвалентной» матрицей рассматривается как ещё один шаг на пути перехода от стандартного хромирования на основе токсичных соединений шестивалентного хрома на альтернативную «зелёную» технологию хромирования в электролитах на основе соединений Cr(III) [2-4].

Следует заметить, что термин «кластерная гальваника» предлагается авторами для обозначения электрохимических процессов осаждения

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник сектора. E-mail: salahovark@viam.ru

Семенычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории. E-mail: setenychev@viam.ru

Тюриков Евгений Владимирович, кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог. E-mail: untcviam@viam.ru

покрытий в электролитах, содержащих нанопорошки оксидов металлов и карбидов кремния, образующих кластерные структуры в виде наночастиц с адсорбированными ионами осаждаемого металла и оказывающими влияние на кинетику переходных процессов на границе катод-электролит [5-7]. Покрытия, формируемые в электролитах-суспензиях, содержащих как ультрадисперсные добавки (наночастицы), так и микрочастицы оксидов металлов, определены нами как композиционно-кластерные гальванические покрытия – ККГП, отличающиеся от обычных композиционных покрытий повышенной микротвёрдостью и отсутствием сквозных пор в покрытии при его толщине более 20 мкм.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Осаждение композиционных гальванических покрытий проводили в электролитах-суспензиях, содержащих как наноразмерные частицы оксидов металлов, так и микрочастицы специального назначения, позволяющие получать многофункциональные покрытия с прогнозируемыми свойствами [8-11].

Для осаждения композиционных покрытий на основе никель-кобальтового сплава в качестве базового состава использовали сульфаминовокислый электролит согласно требованиям ГОСТ 9.305, а для получения композиционных покрытий на основе хрома (III) – оксалатно-сульфатный электролит, разработанный учёными ИФХЭ РАН под руководством Ю.М. Полукарова [12, 13]. В данные электролиты были введены суспензии наноразмерных частиц оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2) и микрочастиц оксида алюминия б,г фазы концентрацией (5-40 г/л), а также дисульфида молибдена (0,2-1 г/л), приготовленные диспергированием композиции в ультразвуковой установке [14]. Осаждение композицион-

ных никелевых и хромовых покрытий, а также их стандартных аналогов проводили на образцы из конструкционной стали 30ХГСА.

Седиментационную устойчивость электролитов-суспензий исследовали путём регистрации на торсионных весах ВТ-500 массы осадка, накапливающегося на платформе-чашечке при оседании нано- и микрочастиц, равномерно распределённых в электролитах (механическое перемешивание) по всей высоте цилиндра.

Металлографический анализ полученных композиционно-кластерных гальванических покрытий на основе никеля и хрома (III) проводили с помощью оптического микроскопа фирмы «Leica» и цифровой камеры VEC-335.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства композиционных электрохимических покрытий определяются свойствами металла матрицы, природой и дисперсностью внедрённого в матрицу наполнителя, а также объёмным содержанием и характером распределения модифицирующих добавок в металле [15, 16]. Дисперсность и форму вводимых в электролиты микрочастиц исследовали микроскопическим методом. На рис. 1 представлены фотографии микрочастиц оксида алюминия (α -фаза Al_2O_3 , оплавленные).

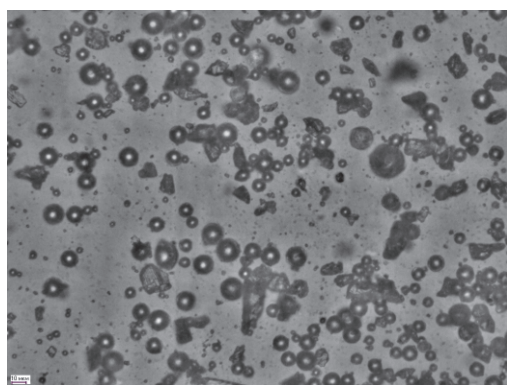
Установлено, что дисперсная фаза состоит из частиц двух типов: основная часть – круглые сфероидальные микрочастицы диаметром 2-10 мкм, единичные частицы – осколочного типа дисперсностью до 10 мкм. В связи с особенностями технологии приготовления композиции

микрочастиц $Al_2O_3 + MoS_2$ (перетирание частиц оксида алюминия в порошке дисульфида молибдена, при котором частицы Al_2O_3 покрываются смазочным слоем равным толщине чешуек ~ 0,5 мкм), на представленных фотографиях микрочастицы дисульфида молибдена отдельно не идентифицируются.

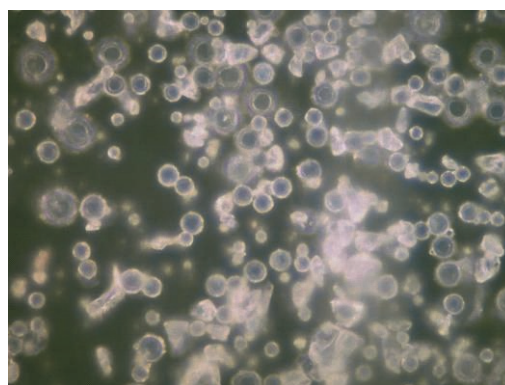
В табл. 1 приведены характеристики наноразмерных частиц оксида алюминия и двуокиси циркония.

Как известно, необходимыми условиями включения частиц второй фазы в матрицу покрытия являются их седиментационная устойчивость в электролите, доставка к покрываемой поверхности и зарастивание основным металлом [17]. Эти факторы определяют технологические особенности и специфику процесса электроосаждения композиционных гальванических покрытий. Работоспособность кластерных электролитов, содержащих дисперсную фазу микрочастиц, зависит от седиментационной и коагуляционной устойчивости этих частиц в электролите [18]. На рис. 2 и 3 представлены результаты седиментационного анализа кластерных электролитов никелирования и хромирования с микрочастицами Al_2O_3 и MoS_2 .

Характер полученных кривых свидетельствует о том, что кластерные электролиты никелирования и хромирования являются полидисперсными системами, т. е. твёрдая фаза электролитов-суспензий состоит из частиц разного размера, вследствие чего они движутся с определённой для каждой фракции частиц скоростью $v(r)$ и оседают независимо друг от друга. Для монодисперсных систем, для которых характерна



а)



б)

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

Таблица 1. Характеристики наноразмерных частиц Al_2O_3 и ZrO_2

Вид нанопорошка	Форма частиц	Размер частиц, нм	Среднее значение дисперсности, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Хим. состав основных веществ, %
Al_2O_3	сферическая	5-100	40	32	> 99
ZrO_2	сферическая	5-100	35	37	> 99

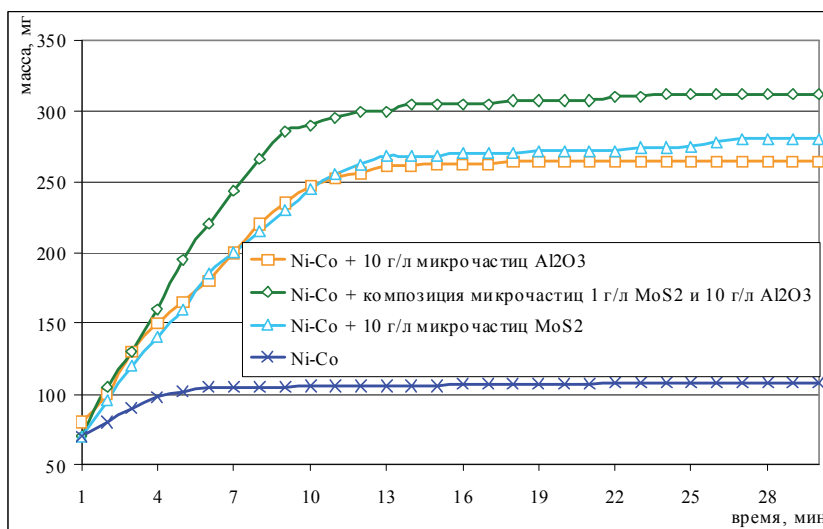


Рис. 2. Седиментация микрочастиц в кластерном сульфаматовом электролите никелирования

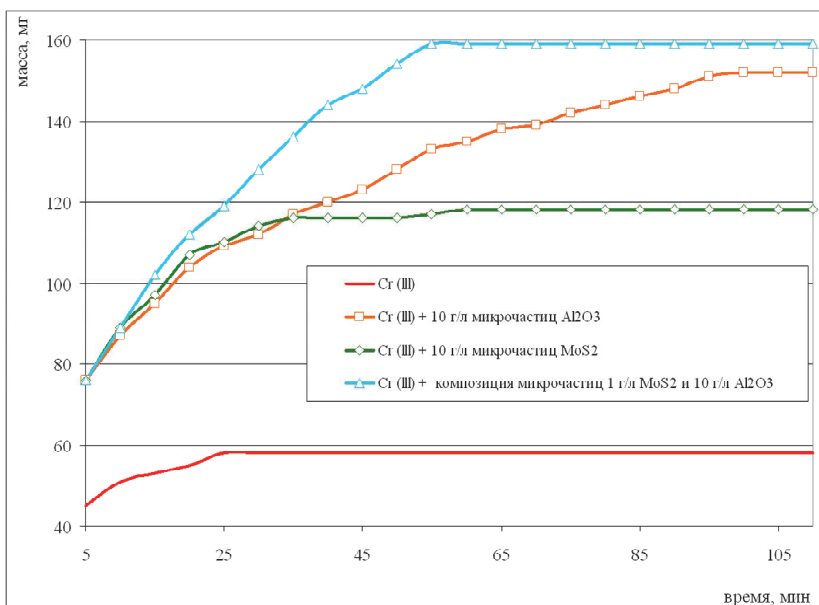


Рис. 3. Седиментация микрочастиц в кластерном оксалатно-сульфатном электролите хромирования

постоянная скорость накопления осадка в течение всего времени, зависимость веса осадка от времени представляет собой прямую линию [19]. Горизонтальный участок кривых соответствует полному оседанию крупных микрочастиц Al₂O₃ и MoS₂ дисперсностью 10 мкм, что происходит в течение 10-15 мин для сульфаматного электролита никелирования и за 50-55 мин в оксалатно-сульфатном электролите хромирования. Изменение характера зависимости массы осевшего осадка от времени (участок с плавным ходом кривой) показывает, что происходит непрерывное изменение скорости накопления осадка, которая в свою очередь определяется скоростью седиментации частиц Al₂O₃ и MoS₂ разного размера (2-10 мкм). Горизонтальный участок отвечает постоянному значению веса осадка после завершения оседания более тяжёлых микрочастиц и, со-

ответственно, состоянию седиментационной устойчивости оставшейся фракции микрочастиц.

Известно, что стабилизация дисперсной фазы в электролитах-суспензиях зависит от способа их введения в электролит. Для проведения исследований по выбору способа введения микрочастиц Al₂O₃, MoS₂ дисперсностью 2-10 мкм в кластерные электролиты никелирования и хромирования, обеспечивающего внедрение микрочастиц в матрицу покрытия, были опробованы следующие методы приготовления электролитов-суспензий:

1. добавление расчётного количества сухого вещества дисперсной фазы в электролит;
2. предварительное приготовление суспензии микрочастиц в небольшом количестве электролита механическим перемешиванием с последующим введением полученной смеси в рабочий электролит;

3. предварительное приготовление суспензии микрочастиц в небольшом количестве электролита с применением ультразвуковой обработки при последующем введении полученной смеси в рабочий электролит.

Работоспособность полученных электролитов-суспензий оценивалась возможностью внедрения микрочастиц в матрицу хромовых и никелевых покрытий в процессе электролиза.

Результаты проведённых исследований по выбору способа введения микрочастиц сведены в табл. 2.

На основании проведённых исследований оптимальными способами введения микрочастиц Al_2O_3 , MoS_2 в электролиты на основе хрома и никеля, обеспечивающими их включение в покрытие, выбраны:

1. способ введения суспензии, полученной механическим перемешиванием (способ 2) – для электролитов никелирования;

2. способ введения суспензии, полученной с использованием ультразвука (способ 3) – для электролита хромирования.

Основным обязательным условием зарастания твёрдых частиц дисперсной фазы металлом покрытия в процессе электролиза является обеспечение доставки этих модифицирующих добавок к покрываемой поверхности. Физико-химические свойства электролитов хромирования

и никелирования (состав, плотность, вязкость, pH) и технологические параметры процессов осаждения хрома и никеля (выход по току, рассеивающая и кроющая способность) существенно различаются, поэтому способы доставки микрочастиц к катоду будут иметь свои специфические особенности, связанные не только с технологическими режимами электроосаждения композиционных покрытий, но и с конструктивными особенностями оформления процесса электролиза (расположение катода).

Для выбора способа доставки частиц к покрываемой поверхности, обеспечивающего внедрение микрочастиц в матрицу покрытий были опробованы следующие методы:

1. перемешивание электролита-суспензии сжатым воздухом (барботаж);

2. механическое перемешивание (магнитная мешалка);

3. принудительная циркуляция электролита-суспензии с использованием насоса.

Результаты проведённых исследований сведены в табл. 3.

В результате проведения металлографических исследований ККПП на основе никеля и хрома, осаждаемых при вышеуказанных условиях, выбраны оптимальные способы доставки микрочастиц Al_2O_3 , MoS_2 к катоду:

1. способ перемешивания рабочего элект-

Таблица 2. Результаты металлографического анализа внедрения микрочастиц в хромовую и никелевую матрицу

№	Вид электролита	Вид микро-частиц	Способ введения микрочастиц	Результаты металлографического исследования покрытия
1	оксалатно-сульфатный электролит хромирования	Al_2O_3	1	микрочастицы не внедряются
			2	неравномерное внедрение микрочастиц
			3	равномерное внедрение микрочастиц
		$Al_2O_3+MoS_2$	1	неравномерное внедрение микрочастиц
			2	неравномерное внедрение микрочастиц
			3	равномерное внедрение микрочастиц
2	сульфаминово-кислый электролит никелирования	Al_2O_3	1	неравномерное внедрение микрочастиц
			2	равномерное внедрение микрочастиц
			3	равномерное внедрение микрочастиц
		$Al_2O_3+MoS_2$	1	неравномерное внедрение микрочастиц
			2	равномерное внедрение микрочастиц
			3	равномерное внедрение микрочастиц

Таблица 3. Результаты металлографического анализа по оценке внедрения микрочастиц в матрицу хромового и никелевого покрытия в зависимости от способа их доставки и расположения катода

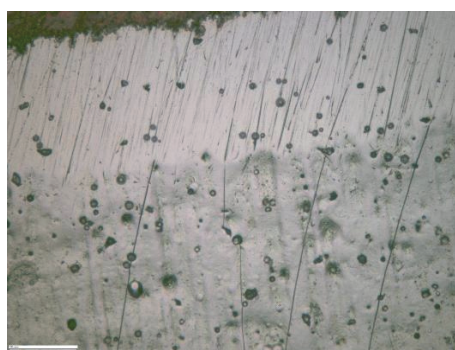
Вид электролита	Вид Микро-частиц	Способ доставки микрочастиц в прикатодное пространство		Результаты металлографического исследования покрытия
		пространственное расположение катода (детали)	вид перемешивания электролита	
Оксалатно-сульфатный электролит хромирования	Al_2O_3	горизонтальное	1	микрочастицы внедряются неравномерно
			2	внедряются неравномерно
			3	равномерное внедрение
		вертикальное	1	не внедряются
			2	не внедряются
			3	внедряется незначительное количество, неравномерно
	$Al_2O_3 + MoS_2$	горизонтальное	1	внедряются неравномерно
			2	внедряются неравномерно
			3	равномерное внедрение
		вертикальное	1	не внедряются
			2	не внедряются
			3	внедряется незначительное количество, неравномерно
Сульфаминово-кислый электролит никелирования	Al_2O_3	горизонтальное	1	внедряются крупные микрочастицы, > 50 об.%
			2	
			3	
		вертикальное	1	внедрение равномерное
			2	внедрение неравномерное
			3	внедрение > 50 об.%, повышенная шероховатость
	$Al_2O_3 + MoS_2$	горизонтальное	1	внедряются крупные микрочастицы, > 50 об.%
			2	
			3	
		вертикальное	1	внедрение равномерное
			2	внедрение неравномерное
			3	внедрение на границе раздела металл-покрытие

ролита с помощью прокачки воздуха через электролит (барботажа) (способ 1) – для электролитов никелирования, размещение детали (катода) вертикальное;

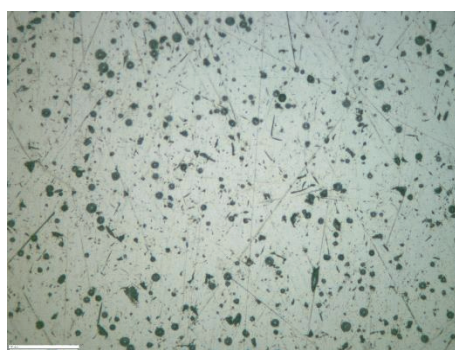
2. способ принудительной подачи электролита в прикатодное пространство (циркуляция) (способ 3) – для электролита хромирования, раз-

мещение детали (катода) горизонтальное.

На рис. 4 представлены фотографии поверхностных (планарных) шлифов композиционных хромовых и никелевых покрытий толщиной 40-50 мкм. Объемное содержание микрочастиц ($Al_2O_3 + MoS_2$) в никелевом покрытии составляет 10-12 %, в хромовом покрытии – 6-8 %.



а)



б)

Рис. 4. Изображения планарного шлифа ККП, x200:

а – на основе Cr (III); б – на основе никеля

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбранные способы введения композиции микрочастиц $Al_2O_3 + MoS_2$ в электролиты «трёхвалентного» хромирования и никелирования обеспечивают седиментационную и коагуляционную устойчивость микродисперсной фазы в этих электролитах.

Предложенные способы доставки микрочастиц $Al_2O_3 + MoS_2$ дисперсностью 2-10 мкм к поверхности катода гарантируют их внедрение в матрицу покрытий и формирование композиционно-кластерного никелевого и хромового покрытия, модифицированного микрочастицами специального назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каблов Е.Н.* Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / В сб.: «Авиационные материалы и технологии» Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к ж-лу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ, 2012. С. 7-17.
2. *Салахова Р.К.* Хромирование в электролите, содержащем соли трёхвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 2. С. 19-24.
3. *Салахова Р.К.* Коррозионная стойкость стали 30ХГСА с «трёхвалентными» хромовыми покрытиями в естественных и искусственных средах // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 59-66.
4. *Кузнецов В.В., Матвеев Д.В.* Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома (III) // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 6. С. 796-801.
5. *Ильин В.А.* Нанотехнологии нанесения кластерных гальванических покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 2. С. 3-6.
6. *Налётов Б.П.* Кластерная гальваника – нанотехнология электрохимических коллоидных систем // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 1. С. 27-32.
7. *Семеньев В.В., Салахова Р.К., Тюрников Е.В., Ильин В.А.* Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц / В сб.: «Авиационные материалы и технологии» Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к ж-лу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ, 2012. С. 335-342.
8. *Салахова Р.К., Семеньев В.В., Тихообразов А.Б., Исходжанова И.В.* Композиционно-кластерные гальванические покрытия на основе «трёхвалентного» хрома и сплавов никеля // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4(2). С. 694-697.
9. *Салахова Р.К., Ильин В.А.* Оптимизация процессов осаждения композиционных покрытий на основе никеля и хрома III / В сб. тезисов докладов: 9-ой Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 105-106.
10. *Виноградов С.Н., Панидов А.Е.* Электроосаждение износостойких композиционных хромовых покрытий / В сб. тезисов докладов: 9-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С.35-36.
11. *Нагаев В.В., Нагаева Л.В.* Исследование кластерных композиционных покрытий никель-фторопласт // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 1. С. 10-13.
12. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr(III) // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 117-122.
13. Электролит хромирования и способ получения хромового покрытия на стальных деталях: пат. 2231581 Рос. Федерация. № 2002134951/02; заявл. 25.12.02; опубл. 27.06.04 Бюл. № 18.
14. *Салахова Р.К.* Композиционные покрытия на основе никеля и хрома / В сб. тезисов докладов: 8-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 68-69.
15. *Бородин И.Н.* Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М.: Машиностроение. 1982. 141 с.
16. *Бородин И., Шатов Ю. и др.* Структура и свойства хромовых покрытий с нанодисперсными упрочняющими частицами // Наноиндустрия. 2011. № 2. С. 40-43.
17. *Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н.* Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
18. *Нагаев В.В.* Исследование электролитов никелирования, содержащих нанопорошки // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 1. С. 18-19.
19. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. С. 297.

FEATURES OF PRECIPITATION OF COMPOSITE TECHNOLOGY CLUSTER ELECTROPLATED COATINGS BASED ON NICKEL AND CHROMIUM (III)

© 2013 R.K. Salakhova, V.V. Semenychev, E.V. Tyurikov

Ulyanovsk Scientific and Technological Center of the All-Russian Institute of Aviation Materials

Selected routes of administration in electrolytes and delivery of micro particles to the second phase covered the surface to ensure the implementation of micro particles in matrix coatings. Investigated the sedimentation stability of electrolytes, suspensions and conducted microscopic studies of new composite nickel and chromium coatings obtained in these electrolytes.

Key words: compositional cluster electroplated coatings, micro particles $Al_2O_3 + MoS_2$, sedimentation, metallographic analysis.

Rozalia Salakhova, Candidate of Technics, Chief of Sector.

E-mail: salahovark@viam.ru

Valentin Semenychev, Candidate of Technics, Chief of Laboratory. E-mail: semenychevv@viam.ru

Eugene Tyurikov, Candidate of Technics, Leading Engineer.

E-mail: untcviam@viam.ru