

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СВЕРХТВЁРДЫХ ЧАСТИЦ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В. В. Шкатов, Ю. С. Шатов, И. С. Щеренкова

Липецкий государственный технический университет, ул. Московская, д. 30, 398600 Липецк, Россия

Поступила в редакцию 14.01.2013 г.

Аннотация. В работе рассмотрено влияние дисперсных частиц ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора на структурообразование и эксплуатационные свойства износостойких композиционных электрохимических покрытий на основе хрома. Частицы ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора в хромовых электролитических покрытиях измельчают кристаллиты хрома, снижают шероховатость поверхности, придают покрытию высокую твёрдость и износостойкость. Покрытия с ультрадисперсным алмазом обладают более высокой твёрдостью и износостойкостью по сравнению с покрытием с вюрцитоподобным нитридом бора.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз, вюрцитоподобный нитрид бора, износостойкие покрытия, композиционные покрытия на основе хрома

ВВЕДЕНИЕ

Нанесение электрохимических хромовых покрытий является одним из наиболее распространённых способов защиты металлических изделий от коррозии и абразивного изнашивания в процессе эксплуатации. Вместе с тем при повышенных нагрузках хромирование часто бывает малоэффективно. Одним из перспективных методов увеличения защитной способности электролитического хрома является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП), заключающееся в соосаждении металлической основы и упрочняющих дисперсных частиц второй фазы [1, 2].

Известно, что при добавлении дисперсных частиц в формирующееся электролитическое покрытие у покрытия происходит повышение тех свойств, которые характерны для вводимых частиц [1—3]. Особый интерес представляют КЭП с упрочняющими частицами, относящимися к классу сверхтвёрдых материалов, такими как ультрадисперсный алмаз (УДА) и вюрцитоподобный нитрид бора (ВНБ). Сверхтвёрдым материалам кроме высокой твердости присущи высокие износостойкость, теплопроводность, коррозионная устойчивость, низкий коэффициент трения [4]. Поэтому КЭП на основе хрома с УДА обеспечивают значительное повышение эксплуатационных свойств по сравнению с покрытиями из чистого электроли-

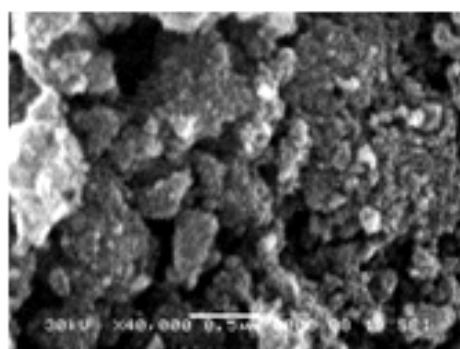
тического хрома [3, 5]. В настоящее время возможность использования ВНБ в электролитических хромовых покрытиях мало изучена. В работе [6] установлено повышение микротвёрдости и износостойкости КЭП на основе хрома с частицами ВНБ, но не рассмотрено влияние ВНБ на изменение структуры покрытия.

Целью настоящей работы является изучение влияния частиц ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора на структуру, морфологию поверхности и эксплуатационные свойства электролитических хромовых покрытий.

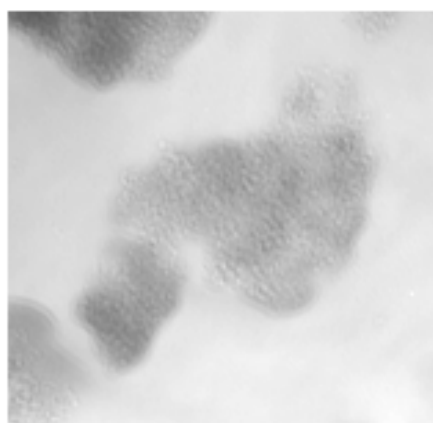
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Алмазный порошок, применяемый при нанесении покрытий, получался при детонации смеси тротила и гексогена [7—10]. Получение порошка ВНБ генерировалось детонацией насыпного гексогена и смеси графитоподобного α -ВН с добавками оксидов магния, кальция, алюминия [11, 12].

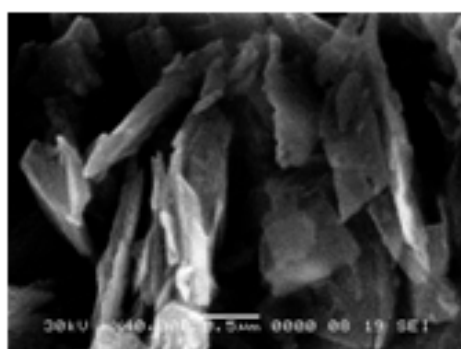
Композиционные электрохимические покрытия на основе хрома с порошками ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора наносились в саморегулирующемся электролите сульфатного типа с содержанием 20 г/л УДА или 50 г/л ВНБ при температуре 60 °С и плотности тока 50 А/дм². Режим электролитического синтеза КЭП соответ-



а



б



в



г

Рис. 1. Частицы порошков УДА: а) $\times 40000$; б) $\times 50000$; ВНБ : в) $\times 40000$; г) $\times 50000$

ствовал режиму получения твёрдого зеркального электролитического хрома (температура нанесения находилась в интервале $45\text{—}60\text{ }^\circ\text{C}$, а плотность тока составляла $30\text{—}70\text{ А/дм}^2$) [13—15]. Покрытия толщиной 50 мкм наносились на образцы размером $22\times 20\times 10\text{ мм}$ из стали 30.

Исследование алмазного порошка, порошка нитрида бора, экстракционных угольных реплик, снятых с КЭП, и определение размеров, количества и распределения частиц УДА и ВНБ в покрытиях проводилось с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100БР и растрового электронного микроскопа JEOL 6380LV. Измерения включений в покрытиях производились на 100 полях зрения, объёмы выборок составляли по $750\text{—}800$ включений на образец. Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Морфология поверхности покрытий исследовалась методом растровой электронной микроскопии. Измерения шероховатости поверхности выполнялись с помощью атомно-силового микро-

скопа Solver P47 Pro на 10 полях зрения площадью $(40\times 40)\text{ мкм}^2$ на образец.

Микротвёрдость покрытий измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 1Н. Испытания износостойкости проводились на установке «Шлиф-2» с нагрузкой 7 Н и линейной скоростью вращения контртела $5,5\text{ м/с}$ в месте контакта с образцом. В качестве контртела использовался круг из электрокорунда зернистостью $6\text{—}10\text{ мкм}$. Износостойкость определялась по величине потери массы за пройденное расстояние.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведённые исследования показали, что порошок УДА представляет собой частицы сферической формы диаметром от 4 до 10 нм , которые, в основном, находятся в агломерированных скоплениях размером $200\text{—}800\text{ нм}$ (рис. 1 а, б). Частицы ВНБ имеют вид гладких пластин с острыми краями размером от $0,1$ до 100 мкм и толщиной менее $0,1$

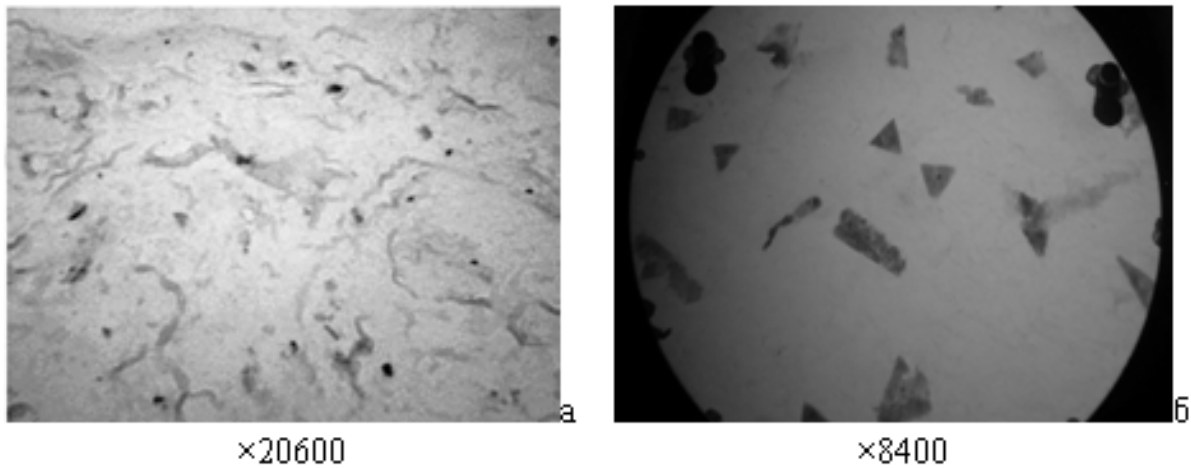


Рис. 2. Частицы в хромовом покрытии: а) реплика КЭП с частицами УДА на основе хрома; б) реплика КЭП с частицами ВНБ на основе хрома

мкм (рис. 1 в, з). Рентгеновским качественным фазовым анализом установлено, что в порошке УДА помимо алмазной фазы присутствует графит и аморфная форма углерода. У порошка ВНБ побочные продукты синтеза не обнаружены.

В сформированных КЭП отсутствуют видимые дефекты (трещины, поры), присущие чистым электролитическим покрытиям. Покрытия имеют стабильную толщину. При введении в покрытие дисперсных частиц размер кристаллитов хрома уменьшается вследствие адсорбции частиц на растущих кристаллитах, что приводит к торможению их дальнейшего роста. При этом частицы являются центрами кристаллизации вновь образующихся кристаллитов. Это приводит к снижению количества пор и трещин в покрытии [2, 5, 16].

Исследования размеров, количества и распределения частиц УДА и ВНБ в покрытиях, проведён-

ные на экстракционных угольных репликах методом электронной микроскопии, позволили установить, что частицы УДА и ВНБ в композиционных покрытиях распределены относительно равномерно (рис. 2). В КЭП с УДА 80% включений имеют размеры менее 60 нм, средний размер включений УДА в покрытии составляет 32 нм, средняя плотность распределения включений в КЭП равна $2,7 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. В КЭП с ВНБ 80% включений имеют размер до 1,5 мкм, средний размер включений ВНБ в покрытии составляет 1,14 мкм, средняя плотность распределения включений в КЭП равна $4,4 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$.

При металлографическом исследовании структуры КЭП определено, что при внедрении УДА в покрытие кристаллиты хрома измельчаются в 10—15 раз, и в 3—4 раза в присутствии частиц ВНБ. Уменьшение размера частиц облегчает захват их металлом за счёт микрошероховатости поверх-

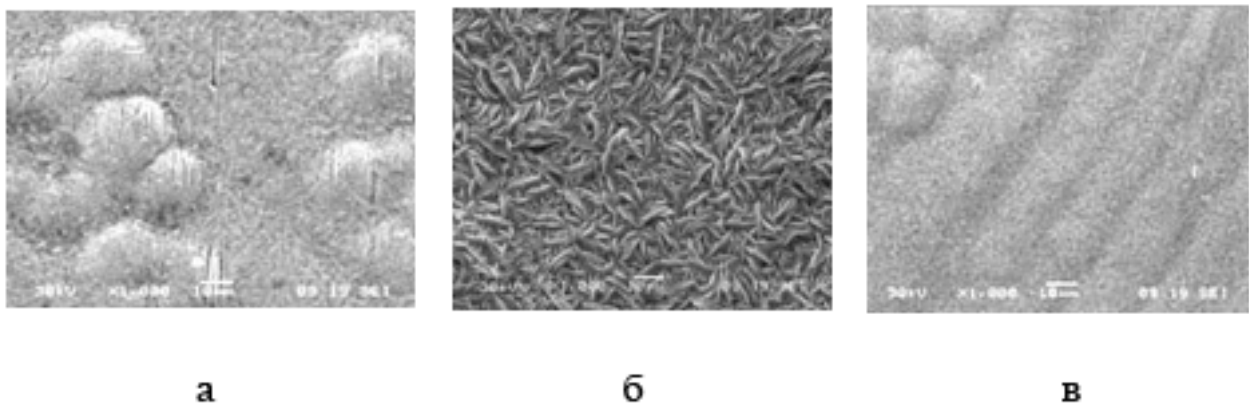


Рис. 3. Поверхность электролитического хрома ($\times 1000$): а) без наполнителей; б) с УДА; в) с ВНБ

Таблица 1. Показатели шероховатости в хромовых покрытиях с наполнителями

Вид покрытия	Высота неровностей профиля по десяти точкам R_z , нм	Среднее арифметическое отклонение профиля R_a , нм	Максимальная высота пиков R_{max} , нм
Хром без добавок	421,7±21,1	55,9±2,8	847,7±42,4
КЭП с УДА	176,9±8,9	25,1±1,3	356,1±17,8
КЭП с ВНБ	63,0±3,2	5,2±0,5	122,8±6,2

ности покрытия. Следовательно, чем меньше размер частиц, тем больше их количество внедряется в КЭП, что сопровождается ростом и измельчением образующихся кристаллитов [1, 16].

Покрытия из чистого электролитического хрома имеют типичную для него морфологию: ровную поверхность с глобулярными образованиями диаметром ≈ 30 мкм (рис. 3 а). КЭП с добавлением УДА обладают сильно развитой поверхностью, состоящей из мелких, «червеобразных» кристаллитов хрома длиной 5—15 мкм и шириной 1—2 мкм (рис. 3 б). При введении в электролит порошка нитрида бора на поверхности покрытия сохраняются глобулярные фрагменты, присущие чисто хромовым осадкам (рис. 3 в).

Выполненные на атомно-силовом микроскопе Solver P47 Pro измерения шероховатости поверхности покрытий показали (табл. 1), что наибольшая шероховатость наблюдается у покрытия из чистого электролитического хрома. Минимальные показатели шероховатости имеет поверхность покрытия с частицами ВНБ.

Микротвёрдость покрытий с частицами УДА в 1,4 раза (11,31 ГПа), а покрытий с частицами ВНБ в 1,3 раза (10,34 ГПа) выше по сравнению с покрытием из электролитического хрома без добавок (7,90 ГПа). Повышение микротвёрдости при введении частиц второй фазы обуславливается как измельчением кристаллитов хрома (зернограничное упрочнение), так и торможением дислокаций дисперсными частицами (дисперсионное упрочнение).

Испытания на износ показали, что введение в хромовое электролитическое покрытие дисперсных частиц вызывает значительное снижение величины износа как в области приработки, так и в области установившегося износа (рис. 4). Износостойкость покрытий с дисперсными частицами УДА выше, чем износостойкость покрытия с ВНБ. Более крупные частицы ВНБ, имеющие форму пластин с

острыми краями, являются эффективными концентраторами напряжений и способствуют охрупчиванию покрытия. Эффект охрупчивания в большей степени проявляется при испытании на износ по сравнению с измерениями микротвёрдости, где под индентором возникает напряжённое состояние, близкое к трёхосному сжатию, обеспечивающее максимальную деформационную способность материала [17].

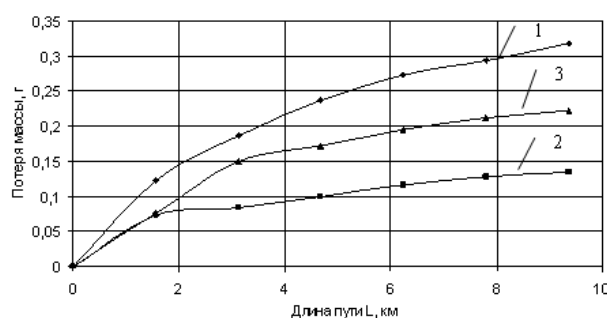


Рис. 4. Износостойкость хромовых электролитических покрытий: 1 — хром без наполнителя; 2 — КЭП с УДА; 3 — КЭП с ВНБ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частицы УДА и ВНБ в хромовых электролитических покрытиях измельчают кристаллиты хрома, снижают шероховатость поверхности, придают покрытию высокую твёрдость и износостойкость. Частицы УДА более эффективно измельчают кристаллиты хрома в покрытии. При практически одинаковой твёрдости покрытий с УДА и ВНБ (различие 8,5%), износостойкость покрытий с УДА на 40% выше по сравнению с износостойкостью покрытия с ВНБ.

Исследования выполнены в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (мероприятие 1.4, XVI очередь, шифр лота 2012—1.4—12—000—2003, «Диагностика наноматериалов»).

териалов и наноструктур», обобщенная тема проекта «Синтез и диагностика функциональных материалов») в Научно-образовательном центре «Синтез».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л. И., Лебединская Ю. Л. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. С. 365.
2. Буркат Г. К., Долматов В. Ю. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 685.
3. Шатов Ю. С., Козырь И. Г. // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 1998. № 7. С. 55.
4. Шипило В. Б., Шишонок Н. А., Дутов А. Г. // Актуальные проблемы физики твёрдого тела: сборник статей к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя академика Н. Н. Сироты. Минск, 2003. С. 650.
5. Попов, В. А., Детков П. Я. // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. № 4. С. 520.
6. Коробейников С. Н. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Липецк, 2000. 19 с.

7. Сакович Г. В., Петров Е. А., Брыляков П. М. // Доклады ДАН СССР. 1990. Т. 313. № 4. С. 862.
8. Лямкин А. Н., Петров Е. А. // Доклады ДАН СССР. 1988. Т. 302. С. 611.
9. Пат. 2109683 (1998) Российская Федерация // МПК С01В31/06. № 96103974/25.
10. Пат. 2046094 (1995), Российская Федерация // МПК С01В31/04, С01В31/06. № 93026920/26.
11. Лапшин А. В., Германский А. М., Богданов С. П. // Физика и химия стекла. 2004. № 2. С. 271.
12. Пат. 2026810 (1995) Российская Федерация // МПК: С01В21/064. № 4914996/26.
13. Мандич Н. В., Дэннис Д. К. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. № 1. С. 17.
14. Ващенко С. В., Соловьёва З. А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 5—6. С. 45.
15. Аджиев Б. У. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1—2. С. 28.
16. Сайфулин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. С. 272.
17. Золотаревский В. С. Механические свойства металлов. М.: МИСИС, 1998. С. 400.

Шкатов Валерий Викторович — д.т.н., профессор кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 307931, e-mail: shkatov@mail.ru

Shkatov Valery V.— Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Physical Metallurgy, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 307931, e-mail: shkatov@mail.ru

Шатов Юрий Семёнович — к.т.н., доцент кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 307932, e-mail: kaf-fm@stu.lipetsk.ru

Shatov Yuri S.— Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Physical Metallurgy, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 307932, e-mail: kaf-fm@stu.lipetsk.ru

Щеренкова Ирина Сергеевна — ассистент кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 307932, e-mail: okana.83@mail.ru

Scherenkova Irene S.— assistant of the Department of Physical Metallurgy, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 307932, e-mail: okana.83@mail.ru