

Поверхность покрытий, полученных из электролитов, содержащих оксид алюминия, отличается от покрытий, полученных из электролитов, содержащих карбид кремния, – из этого следует, что из электролитов, содержащих нанопорошки, обладающие разными свойствами, образуются покрытия различного вида.

В результате проведенных исследований разработаны и оптимизированы технологические процессы получения гальванических кластерных композиционных покрытий (ККП) никель–фторопласт, обладающих следующими свойствами:

- скорость осаждения ККП выше, чем у стандартных никелевых покрытий;
- при толщинах более 25 мкм поры в покрытиях не обнаружены;
- адгезия покрытий удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302;
- микротвердость покрытий никель–фторопласт выше, чем у стандартных никелевых покрытий;
- металлографические исследования показали, что частицы фторопласта в большом количестве внедряются в никелевую матрицу, а наночастицы различного вида поразному влияют на внешний вид поверхности покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение. 1990. С. 204.
2. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических и полимерных композиционных материалов. М.: Химия. 1990. С. 145.
3. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий: учебник для вузов. М.: СП Интермет Инжиниринг. 1999. С. 44.

Е.В. Тюриков

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛУЖЕБНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В САМОРЕГУЛИРУЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХРОМИРОВАНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОПОРОШОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ 5–50 нм

Представлены результаты исследований свойств хромовых покрытий, полученных в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия, в сравнении со свойствами стандартных хромовых покрытий. Проведенные исследования показали, что свойства хромовых покрытий, получаемых в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия, превосходят свойства покрытий, получаемых в стандартных электролитах.

Ключевые слова: хромовые покрытия, нанопорошок оксида алюминия.

Широко применяемые в настоящее время стандартный и саморегулирующийся электролиты хромирования имеют ряд существенных недостатков: малый выход по току, низкая рассеивающая способность, высокая пористость твердого хромового покрытия, высокие внутренние напряжения, увеличение шероховатости поверхности покрытия с ростом его толщины [1].

Для устранения этих недостатков были разработаны импульсные токовые режимы осаждения покрытий [2] и новые электролиты хромирования, содержащие мелкодисперсные частицы оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана, карбида кремния [3, 4] или легирующие элементы – ванадий, молибден, титан [2]. В начале 80-х годов XX века для получения покрытий на основе хрома стали применять ультрадисперсные (кластерные) алмазы [5].

Введение в саморегулирующийся электролит типа HSSR кластерных алмазов с размерами частиц менее 0,01 мкм значительно повышает микротвердость покрытия (до 13800 МПа), увеличивает прочность сцепления покрытия с основой, износостойкость получаемого покрытия [6]. Это связано с тем, что кластерные алмазы обладают малой инерционностью, вследствие чего массоперенос дисперсной фазы из электролита на покрываемую поверхность происходит в наиболее благоприятных условиях, что позволяет осаждать покрытия при более высоких плотностях тока. Установлено, что при электрохимическом осаждении хрома кластерные алмазы благодаря их высокой физико-химической активности являются центрами кристаллизации, а вследствие большого количества частиц, участвующих в процессе, кристаллизация носит многозародышевый характер, при этом размер кристаллов хрома близок к размеру частиц алмаза, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. К недостаткам нанопорошков алмаза относится их высокая стоимость и образование агрегатов размером от 0,04 до 2,0 мм, что требует дорогостоящей подготовки нанопорошков алмаза перед введением в электролит [7, 8].

Авторами разработана технология хромирования в саморегулирующемся электролите, содержащем нанопорошок оксида алюминия (Al_2O_3) с размером частиц 5–50 нм (кластерное хромирование). Свойства кластерных хромовых покрытий превосходят свойства покрытий, получаемых в стандартных электролитах.

Нанопорошок Al_2O_3 в ~10 раз дешевле алмазных порошков и не требует специальной подготовки перед введением в электролит.

Микротвердость хромовых покрытий, получаемых в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия, в зависимости от режимов осаждения (температура, плотность тока) может задаваться в пределах от 8000 до 14000 МПа. На рис. 1 представлены зависимости микротвердости от температуры и плотности тока.

Установлено, что с ростом плотности тока микротвердость линейно увеличивается с 9000 МПа при 40 А/дм² до 12000 МПа при 60 А/дм² (при температуре 62°C). Изменение температуры оказывает неоднозначное влияние на микротвердость кластерного хромового покрытия и отличается от влияния температуры в электролитах без нанопорошка, в которых микротвердость линейно убывает с ростом температуры. С увеличением температуры с 48 до 55°C микротвердость снижается с 14000 до 8000 МПа, при

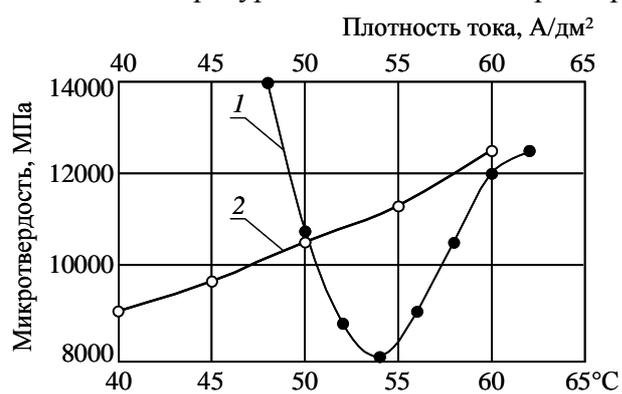


Рис. 1. Зависимость микротвердости кластерного хромового покрытия от температуры (1) и плотности тока (2)

дальнейшем росте температуры микротвердость повышается до 12000 МПа при температуре 62°C, дальнейший рост температуры приводит к снижению микротвердости.

Пористость кластерного хромового покрытия зависит от плотности тока: так, покрытие толщиной более 15–16 мкм, полученное при плотности тока 40 А/дм², пор не имеет. В покрытиях, полученных при плотности тока 50 А/дм², поры отсутствуют при толщинах более 18–19 мкм, т. е. с ростом плотности тока повышается и пористость покрытия.

Пористость хромовых покрытий, получаемых из стандартных электролитов, нормируется при толщине покрытия >40 мкм (допускается 3 поры на 1 дм²).

На рис. 2 представлена зависимость изменения шероховатости от толщины хромового покрытия, полученного из саморегулирующегося электролита хромирования

без нанопорошка и электролита хромирования, содержащего 10 г/л оксида алюминия (температура электролита 62°C, плотность тока 50 А/дм²).

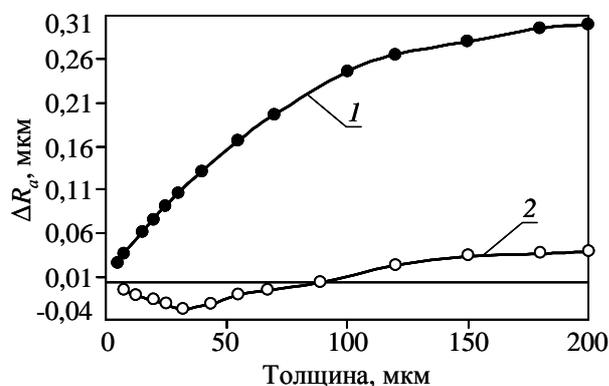


Рис. 2. Зависимость изменения шероховатости ($\Delta R_a = R_a \text{ покр} - R_a \text{ исх}$) от толщины покрытия, полученного из саморегулирующегося электролита хромирования:

1 – без нанопорошка; 2 – с нанопорошком (10 г/л Al_2O_3)

На рис. 2 видно, что шероховатость хромового покрытия, полученного в электролите, содержащем нанопорошок, снижается, кривая зависимости проходит через минимум, с дальнейшим ростом толщины покрытия его шероховатость повышается незначительно, при толщине покрытия до 60 мкм шероховатость покрытия ниже или соответствует шероховатости исходного материала. Шероховатость покрытия, полученного в электролите без нанопорошка, постоянно растет и ухудшается на 1–2 класса в зависимости от толщины покрытия.

Прочность сцепления соответствует требованиям ГОСТ 9.301–86 при проверке методом нагрева – по ГОСТ 9.302–86 и методом шлифования – по отраслевой методике.

Результаты измерения внутренних напряжений в зависимости от состава электролита и толщины покрытия представлены на рис. 3.

Внутренние напряжения в хромовых покрытиях, осажденных в кластерном электролите, несколько ниже, чем у покрытий, полученных в стандартном электролите.

Испытания на трение–износ показали, что стойкость к износу у хромовых покрытий, полученных в электролите с нанопорошком, выше, чем у покрытия, полученного в стандартном электролите хромирования. Коэффициент трения при сухом трении на 25%, а при трении в масле АМГ-10 на 50% ниже у покрытия, полученного в электролите, содержащем нанопорошок, чем у покрытия, полученного в стандартном электролите.

Испытания на стойкость к эрозии проводили при двух углах атаки ($\alpha=20$ град и $\alpha=70$ град) пылевоздушного потока к плоскости образца (табл. 1). За единицу относительного эрозионного износа для каждого угла атаки принят износ стали ЭИ961 без покрытия.

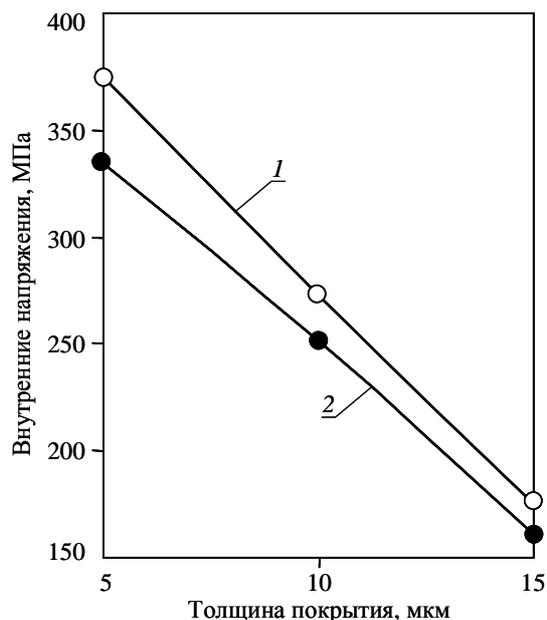


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений от толщины хромового покрытия, полученного из стандартного электролита (1) и из кластерного электролита (2)

Таблица 1

Угол атаки, град	Стойкость к эрозии хромового покрытия		
	Относительный эрозионный износ покрытия, %		
	стали ЭИ961 (без покрытия)	хромового (без Al ₂ O ₃)	хромового с Al ₂ O ₃
70	1	0,70	0,45
20	1	0,69	0,44

Эти исследования показали, что стойкость к эрозии у хромовых покрытий, получаемых в электролите с нанопорошком, в 1,5 раза выше, чем у покрытий, полученных в стандартном электролите.

Ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана КСТ-35 проводили на образцах из стали 30ХГСА с хромовыми покрытиями, полученными в стандартных электролитах (толщина покрытия составила 18–24 и 28–35 мкм), и с кластерными хромовыми покрытиями (толщиной 21–25 и 32–37 мкм). Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Коррозионная стойкость стали 30ХГСА с хромовыми покрытиями
(испытания в КСТ-35)**

Вид электролита	Толщина покрытия, мкм	Площадь коррозионных поражений стали, %, после испытания в течение, ч	
		96	264
Стандартный	18–24	50	Снят с испытаний То же
	28–35	50	
С Al ₂ O ₃	21–25	15	50
	32–37	5	15

Анализ полученных результатов показывает, что защитная способность кластерного хромового покрытия выше, чем у покрытия, полученного в стандартном электролите, и она увеличивается с ростом толщины покрытия.

В приморской атмосфере (г. Геленджик) проведены испытания на стойкость к коррозии образцов из стали 30ХГСА со стандартными хромовыми покрытиями толщиной 21–27 мкм и кластерными хромовыми покрытиями толщиной 23–26 мкм. В промышленной атмосфере (г. Москва) проведены испытания на стойкость к коррозии образцов из стали 30ХГСА со стандартными хромовыми покрытиями толщиной 21–26 мкм и кластерными хромовыми покрытиями толщиной 23–30 мкм. Результаты этих испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты натуральных коррозионных испытаний стали 30ХГСА
с хромовыми покрытиями**

Вид электролита	Толщина покрытия, мкм	Место экспозиции	Площадь коррозионных поражений, %, после экспозиции в течение, мес	
			6	12
Стандартный	21–27	ГЦКИ (г. Геленджик)	65–80 Точки	80–90
	21–26	МЦКИ (г. Москва)		50–60
С Al ₂ O ₃	23–26	ГЦКИ (г. Геленджик)	20 Точки	35–40
	23–30	МЦКИ (г. Москва)		10–15

Анализ полученных результатов показывает, что защитная способность кластерного хромового покрытия как в приморской атмосфере (г. Геленджик), так и промышленной (г. Москва) выше, чем у покрытия, полученного в стандартном электролите.

Известно, что одним из дефектов хромированных деталей гидросистем является «течь по хрому». Для проверки герметичности кластерного хромового покрытия в АООТ «ОКБ Сухого» поставили штоки из стали 30ХГСА, которые были покрыты хромом в электролите, содержащем нанопорошок Al_2O_3 (толщина покрытия составила 70–80 мкм). Испытания штоков на герметичность покрытия проводили в технологической лаборатории «ОКБ Сухого» при рабочем давлении азота до 29,4 МПа (300 кгс/см²). В результате испытаний установлено, что течь по хрому отсутствует.

Рентгеноструктурный фазовый анализ хромового покрытия показал, что слои хрома являются кристаллическими с ярко выраженной текстурой (111), размер областей когерентного рассеяния уменьшается, а размер относительных микроискажений кристаллической решетки увеличивается с ростом концентрации наночастиц оксида алюминия в электролите хромирования, что говорит об увеличении микротвердости покрытия с повышением концентрации нанопорошка.

Исследованные методом электронной спектроскопии образцы с хромовыми покрытиями, полученными в электролите, содержащем нанопорошок Al_2O_3 различной концентрации, показали, что в объеме осадков не содержится включений нанопорошков Al_2O_3 в пределах чувствительности метода (~0,2% атомн.) и концентрация частиц не влияет на включение частиц в покрытие. На поверхности осадка хрома имеется пленка толщиной несколько десятков нанометров оксидно-гидроксидных соединений промежуточного восстановления ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . Толщина пленки возрастает с повышением концентрации частиц в электролите.

Влияние частиц оксида алюминия на свойства покрытия объясняется не включением частиц в матрицу металла (хрома), а изменением условий роста кристаллов.

Технологический процесс хромирования с нанопорошком Al_2O_3 внедрен на ЭМК «Атоммаш» (г. Волгодонск, Ростовская область), станкостроительном заводе ОАО «Профиль» (г. Ульяновск) и на ОАО «Гидроагрегат» (г. Павлово, Нижегородская область).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М.: Гос. науч.-технич. изд-во машиностроит. лит. 1961. 140 с.
2. Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение. 1984. 97 с.
3. Молчанов В.Ф., Аюпов Ф.А., Вандышев В.А., Дзицюк В.М. Комбинированные электролитические покрытия. Киев: Техника. 1976. 176 с.
4. Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. Киев: Техника. 1979. 229 с.
5. А.с. 164710 (СССР), С25D15/00, 14.04.86. Бюл. 1991. №44. 91 с.
6. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ. 2003. 343 с.
7. Долматов В.Ю. //Успехи химии. 2001. Т. 70. №7. 1 с.
8. А.с.1813812 (СССР), С25D15/00. Бюл. 1993. №17. 72 с.