

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ХРОМ-НАНОАЛМАЗ.

Ярмола Д.А,  
научный руководитель канд. физ.-мат наук, Исаков В. П.  
*Сибирский федеральный университет*

Ресурс большинства вида механизмов, узлов и пар трения в значительной степени определяется долговечностью сохранения эксплуатационных свойств поверхности сопряженных пар. Один из самых известных способов улучшения физико-механических свойств поверхности - это ее гальваническая (электрохимическая) модификация осаждением инородной металлической пленки с нужными для эксплуатации параметрами. Наиболее важные из них — износостойкость, коррозионная стойкостью, равномерность покрытия по толщине. Одним из основных способов улучшения известных покрытий, а по сути создания нового вида покрытий, является способ получения гальванических покрытий с заключенными в него инородными частицами другой фазы. В соответствии с современными представлениями материаловедения гальванические покрытия с включенными в их структуру инородными мелкодисперсными частицами другой фазы квалифицируются как композиционные электрохимические покрытия (КЭП). Известно, что введение твердых дисперсных частиц (оксидов, нитридов, боридов, карбидов, классических алмазов) в электрохимические покрытия повышает их микротвердость и износостойкость. Причины этого — уменьшение размеров кристаллов (доменов) осаждаемого металла и наличие в покрытии большого количества сверхтвёрдых частиц. Осаждаемые с металлом микрочастицы играют роль центров кристаллизации, поэтому чем меньше размер частиц, тем больше диспергируется кристаллическая структура покрытия (рисунок 1).

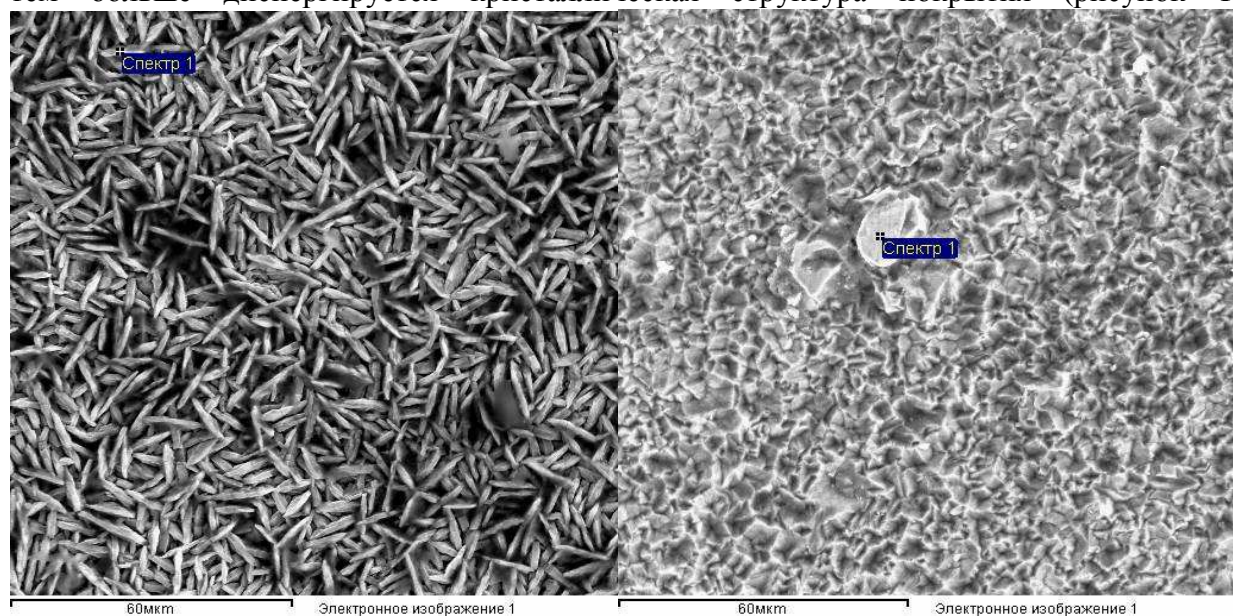


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры поверхности хромового покрытия и микроструктуры поверхности хром-наноалмазного покрытия.

Была выбрана хромовая матрица. Это связано, в первую очередь, со многими уникальными свойствами собственно хромовых покрытий: высокой твердостью (до 11000 МПа), износостойкостью. Хром термостоек, причем сохраняет твердость вплоть до

температур 350-400 °С. Обладает высокой коррозионной стойкостью, в том числе при высокой температуре. Устойчив в холодных растворах серной и азотной кислот, в окисляющих растворах, не тускнеет в серосодержащей атмосфере при 400—450 °С. Обеспечивает очень хорошее сцепление с поверхностью стали или подслоя (обычно никеля или меди), практически не отслаивается. Имеет низкий коэффициент трения по металлам, особенно со смазкой, пригоден в качестве антифрикционного материала.

Наноалмаз взрывного синтеза в настоящее время изучается как перспективный материал для наполнения и упрочнения металлической матрицы в композиционных гальванических покрытиях прежде всего из-за большой удельной поверхности (до 450 м<sup>2</sup>/г) и сверхмалых размеров (4-6 нм). Частицы наноалмаза имеют сложную структуру: ядро (порядка 4 нм) из классического кубического алмаза и углеродную оболочку вокруг ядра из переходных рентгеноаморфных структур углерода толщиной 0.4-1 нм. Эта оболочка, включающая кроме атомов углерода гетероатомы, насыщена широким спектром разнообразных, преимущественно кислородсодержащих функциональных групп.

Для получения КЭП на основе хрома применяют различные электролиты: стандартный без добавок, стандартный с различными добавками, разбавленный стандартный, тетрахроматный и саморегулирующий. В данной работе был выбран саморегулирующий по ряду причин: рассеивающая способность лучше, ванна почти не боится перерывов тока, позволяет извлекать из нее детали для осмотра и возобновлять хромирование без особых мероприятий. Активные сульфатный и дополняющий его кремнефтористый анионы вводятся в ванну не в виде соответствующих кислот, а в виде труднорастворимых солей, что делает не нужным трудоемкий анализ данных анионов при эксплуатации ванны.

Специальная модификация поверхности очищенных наноалмазов и введение их в электролит в виде водной суспензии позволяют создать устойчивые высокодисперсные суспензии, содержащих твердую фазу в количестве 50—200 г/л, даже в среде сильных электролитов. КЭП обычно осаждают при непрерывном перемешивании суспензии, в результате чего частицы твердой фазы постоянно находятся во взвешенном состоянии, и осаждение идет быстрее. Выбор способа перемешивания определяется формой изделия, условиями электролиза и экономической целесообразностью. Перемешивание может осуществляться как механически, так и с помощью воздуха, а также циркуляцией электролита. Поддержанию наноалмазов во взвешенном виде в электролите помогают газовыделение и тепловая конвекция в процессе получения металл-алмазных КЭП. Не требуется дополнительного перемешивания.

Была поставлена цель: нанести КЭП на различные поверхности. (Рис. 3) В отфильтрованный электролит была введена паста модифицированных наноалмазов, предварительно продиспергированных в 365 мл. воды. Концентрация модифицированных наноалмазов в электролите составила 13 г/л. Раствор прорабатывают током при катодной плотности тока 10—20 А/дм<sup>2</sup>

Состав электролита следующий:

$BaSO_4$  - 6 г/л

$K_2SiF_6$  - 20 г/л

$CrO_3$  - 225 г/л

$H_2SO_4$  - 1 г/л

Температура электролита для хром-наноалмазного покрытия составляет 50-60<sup>0</sup>С, показатель рН 4-5. Схематичное изображение установки для осаждения покрытий показана на рисунке 2.

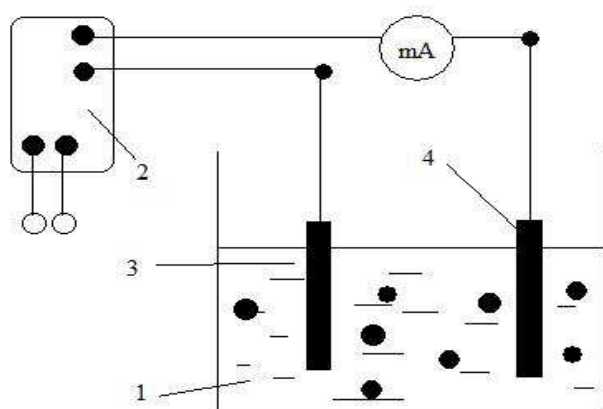


Рисунок 2. Схема установки для осаждения КЭП. 1 - электролит; 2 – источник питания; 3 – анод; 4 – образец.

Катод в данном опыте представляет собой деталь, на которую требуется нанести КЭП. Анодом являлась свинцовая пластинка.

Положительные ионы (ионы хрома) — движутся к катоду. На отрицательном катоде восстановитель окисляется, образующиеся свободные электроны переходят по внешней цепи к положительному аноду, где они участвуют в реакции восстановления окислителя. В образовании композиционного покрытия при электролизе суспензии следует выделить три важные стадии (рис.2): 1) встреча частиц с поверхностью катода; 2) задержка (адгезия, налипание или адсорбция) частиц на этой поверхности; 3) зарастание

частиц, оказавшихся на поверхности -катода, матрицей. Нарушение или создание препятствий протеканию одной из указанных стадий будет отражаться на составе покрытий. Рост покрытия начинается там, где имеются острые выступы на поверхности подложки, поскольку напряжённость электрического поля там выше и скорость осаждения никеля на этих участках будет превышать скорость осаждения в других местах. Добавка алмазов в электролит изменяет эту картину. Алмаз является своего рода «выравнивателем» поверхности.

Хромирование выполняют с нерастворимыми свинцовыми анодами, поскольку хромовые аноды растворяются с образованием трехзарядных ионов хрома, избыток которых портит электролит. Недостатком свинцовых анодов является образование на них темно-коричневой пленки (даже корки) из малорастворимой хромовокислой соли свинца и пероксида свинца ( $3\text{-PbO}_2$ , который образуется при взаимодействии анода с выделяющимся на нем кислородом. В результате этого увеличивается напряжение на электролизере и ухудшается распределение тока (особенно при локальном образовании корки). Наряду с выделением кислорода, на аноде происходит окисление трехзарядного хрома до шестивалентного, но выход этого процесса по току невысок.

Лучше себя ведут свинцовые аноды, содержащие сурьму или олово (5—8%) либо сурьму вместе с оловом. Образующаяся на таких анодах пленка обладает достаточной проводимостью. Аноды же из чистого свинца приходится время от времени (обычно раз в смену) подтравливать в 10%-й соляной кислоте либо (лучше) в 10%-м растворе NaOH с добавлением 100 г/л калия-натрия виннокислого, после чего их очищают металлическими щетками. В случае длительных перерывов электролиза такие аноды извлекают из раствора и держат в воде.

Из-за трудности получения хром-наноалмазного покрытия на некоторых марках стали, было предложено наносить покрытия на медный подслои. Медный подслои были получены гальваническим методом в стандартном сернокислом медном электролите:  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  – 200 г/л ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/л. После чего последующее нанесение хром-наноалмазного покрытия заметно упростилось. Детали с полученными покрытиями представлены на рисунке 3.



Рисунок 3. Полученные хром-наноалмазные покрытия, нанесенные на медный подслои.