

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗАМИ

Витязь П.А., Жорник В.И., Дюжев А.А., Кукареко В.А.

ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», Минск, Беларусь,  
zhornik@inmash.bas-net.by

Одним из распространенных методов формирования композиционных износостойких покрытий является электрохимическое осаждение из электролитов, содержащих соль осаждаемого металла, в частности хрома, и дисперсную фазу (ДФ). Дисперсные наполнители, введенные в электролит, позволяют значительно улучшить эксплуатационные свойства гальванопокрытий. Состав электролита, свойства дисперсной фазы, режимы электролиза в большой степени определяют физико-механические характеристики и качество композиционного электрохимического покрытия (КЭП). Использование нанодиазидов детонационного синтеза в качестве дисперсной фазы, вводимой в хромовый электролит, известно достаточно давно, однако при этом остаются нерешенными ряд проблем, ограничивающих широкое практическое использование нанодиазидов в технологии электрохимического осаждения покрытий. В частности, для повышения экономической эффективности процесса осаждения требуется снижение концентрации нанодиазидов в электролите, а для увеличения жизнеспособности электролита и повышения его седиментационной устойчивости необходимо обеспечить стабилизацию дисперсной фазы в электролите.

При исследовании влияния катодного процесса на осаждение композиционных электрохимических хромалмазных покрытий в качестве дисперсной фазы нами использовались алмазосодержащие наноразмерные модифицирующие добавки (АНМД) в виде порошка химически очищенных ультрадисперсных алмазов УДА и шихты алмазосодержащей марки ША-А (ТУ РБ 1000561180.003-2003), полученные детонационным способом в НП ЗАО «Синта» (г. Минск).

Исследование катодного процесса показало, что введение в электролит хромирования очищенных частиц УДА приводит к смещению потенциала катода в область более электроотрицательных значений, причем при возрастании концентрации УДА это смещение увеличивается. В области осаждения металлического хрома, скорость катодного процесса в электролите, содержащем УДА, выше, чем в электролите без нанодиазида. При использовании в качестве дисперсной фазы алмазно-графитовой шихты ША-А потенциал катода значительно смещается в область менее отрицательных значений. По-видимому, шихта, являясь проводящим материалом, при повышении концентрации и перемешивании электролита замедляет и частично блокирует процессы образования жидкофазной катодной пленки и восстановления ионов хрома. Влияние частиц нанодиазида на процессы, протекающие при электроосаждении хромовых покрытий, вероятнее всего, обусловлены их высокой химической активностью и большой адсорбционной способностью. При образовании катодной пленки частицы нанодиазидов включаются в ее состав и оказывают влияние на ее формирование и уплотнение.

Исследование структурных характеристик покрытий позволяет прогнозировать триботехнические свойства деталей узлов трения, а также выявить их связь с технологическими факторами и обосновать оптимальные режимы нанесения композиционных покрытий. Характер роста покрытий, полученных из базового электролита и электролита с УДА – смешанный и соответствует модели Странски-Крастанова, при котором первый слой в виде тонкой пленки, имеющей мелкодисперсную структуру с размером частиц 50–70 нм, полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков покрытия. Пленка, осаждаемая из электролита хром–ША-А на начальном этапе, имеет островковый характер. В этом случае

ее образование идет по механизму роста Вольмера-Вебера, условием реализации которого является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов. Размер микрокристаллитов в покрытиях из «чистого» хрома и хром-УДА составил соответственно 70–80 нм и 50–60 нм, в покрытии хром-ША-А имеются агломераты размером 500–630 нм, состоящие из микрокристаллитов размером 50–70 нм. Уменьшение размеров кристаллитов и увеличение числа зародышей на начальной стадии электрокристаллизации в покрытиях типа хром-УДА и хром-ША-А связано с тем, что при введении в электролит наноразмерных частиц УДА и ША-А происходит изменение электрического сопротивления в прикатодной области и величины катодной поляризации, что приводит к смещению потенциалов появления катодного тока. Размеры структурных составляющих электрохимических хромовых покрытий, осажденных из электролитов с различной концентрацией УДА в течение  $t = 3600$  с, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры структуры электрохимических покрытий

Параметр структуры, мкм	Концентрация УДА в электролите, г/л			
	0	1,2	5,1	15,0
Размер микросферолита (зерна)	9–15	11–15	6–7	8–10
Размер субзерна	0,40–0,50	0,20–0,30	0,20–0,25	0,30–0,40
Размер агрегатов частиц УДА	–	0,010–0,040	0,010–0,040	0,050–0,070
Максимальная амплитуда высот неровностей профиля поверхности	1,30–1,50	1,50–2,00	0,70–0,80	0,90–0,95

Концентрация частиц УДА в электролите существенно влияет на морфологию поверхности покрытия. Наблюдаемые в «чистых» хромовых покрытиях крупные поры обусловлены как межчастичным пространством за счет сферической формы частиц, так выделяемыми в процессе электролиза газами. Размер несплошностей, обусловленных геометрией сферической формы соматоидов, достигает 5 мкм по ширине и 1 мкм по глубине. С увеличением концентрации УДА в электролите наблюдается уменьшение пористости, выравнивание микрорельефа поверхности. Сглаживание микрорельефа покрытий, осажденных из электролитов с УДА, происходит за счет формирования более мелких микросферолитов (зерен), и с увеличением концентрации УДА в электролите этот эффект проявляется в большей степени. При введении в состав электролита частиц УДА формируется более плотное покрытие, имеющее, в то же время, большое количество наноразмерных и субмикронных изолированных пор и поверхностных каверн глубиной до 30 нм. Можно полагать, что при повышенной концентрации УДА в электролите адсорбирующиеся агрегаты частиц УДА в большей степени блокируют активные участки растущего осадка (вершины субзерен), чем углубления, тем самым создавая условия для перераспределения плотности тока разряда ионов хрома и превышения латеральной скорости роста сферолитов (зерен) над нормальной. Это приводит к выравниванию субмикропрофиля поверхности покрытия и некоторому укрупнению микросферолитов (зерен) и субзерен хрома. В частности, при повышении концентрации УДА в электролите с  $C_a = 5,1$  г/л до  $C_a = 15,0$  г/л размер субзерен хрома возрастает с 200–250 нм до 300–500 нм, а размер микросферолитов (зерен) – с 6–7 мкм до 8–10 мкм.

Установлено, что хромалмазные покрытия, осажденные из электролитов, содержащих добавки наноразмерных частиц (УДА/ША-А), характеризуются высоким уровнем искаженности кристаллической решетки, измельченностью зеренной структуры. Наиболее высокие значения микротвердости осажденного хрома ( $H_\mu = 9500–12000$  МПа) регистрируются при использовании электролита, содержащего  $C_a = 5–6$  г/л АНМД, что в

1,3–1,6 раза выше твердости «чистых» хромовых покрытий. Дальнейшее повышение содержания частиц АНМД в электролите приводит к увеличению концентрации дефектов кристаллической решетки осажденного хромалмазного слоя, уменьшению его текстурированности и некоторому понижению твердости. Результаты триботехнических испытаний свидетельствуют о более высоком уровне триботехнических свойств хромовых покрытий с АНМД по сравнению с покрытиями, полученными в базовом электролите, что обусловлено повышенной микротвердостью модифицированных покрытий, более благоприятной морфологией поверхности, имеющей субмикронные углубления, повышающие маслоудерживающую способность модифицированных электрохимических покрытий, а также присутствием графитосодержащих фаз в алмазно-графитовой добавке. Для условий трения без смазки модифицирование хромового покрытия АНМД снижает коэффициент трения в 1,8–2,9 раза и интенсивность изнашивания в 6–10 раз, а в условиях граничного трения для покрытия хром–АНМД коэффициент трения на 20–65 % ниже, чем у «чистого» хромового покрытия, а интенсивность изнашивания уменьшается в 1,6–1,9 раз. Предложенный способ последующей низкотемпературной обработки в водном растворе оксидов тугоплавких металлов, содержащем наноразмерные алмазно-графитовые добавки ( $C_a = 0,5\text{--}5$  г/л), обеспечивает формирование антифрикционной оксидной пленки на поверхности электрохимических хромалмазных покрытий со снижением коэффициента трения с  $f = 0,090$  до  $f = 0,082$  для «чистого» хромового покрытия, с  $f = 0,085$  до  $f = 0,060$  для покрытий хром–УДА и с  $f = 0,080$  до  $f = 0,052$  для покрытия хром–ША-А.

С использованием компьютерной программы СИНТЕЗ МК проведена оптимизация процесса нанесения хромалмазного покрытия для трех вариантов реализации технологии, отличающихся типом применяемой дисперсной фазы и гидродинамическим режимом осаждения, в том числе: УДА без механического перемешивания электролита; УДА с механическим перемешиванием электролита; ША-А с механическим перемешиванием электролита. При разработке модельного описания процесса электрохимического осаждения хромалмазного покрытия в качестве управляющих параметров приняты плотность тока, температура электролита, длительность процесса осаждения, концентрация наноразмерной дисперсной фазы. Исходя из функциональных требований к элементам узлов трения с хромалмазным КЭП, в качестве критериев оптимизации выбраны толщина покрытия, микротвердость и коэффициент трения.

Разработана технология нанесения композитного слоя, состоящего из износостойкого электрохимически осажденного хромалмазного покрытия и антифрикционную оксидной поверхностной пленки, сформированной методом низкотемпературной химической обработки (НХО). Технология внедрена на НП ЗАО «Синта» для изготовления элементов узлов трения погружных насосов (опорные пяты, валы роторов, втулки и др.). Применение разработанной технологии позволяет отказаться от использования дорогостоящих нержавеющей сталей и повысить триботехнические свойства рабочих поверхностей элементов трибосопряжений погружных насосов. В результате испытаний установлено, что модифицирование хромового покрытия наноалмазами в сочетании с его НХО позволяет увеличить микротвердость покрытия в 1,4–1,7 раза, снизить коэффициент трения на 15–25 % и уменьшить интенсивность изнашивания в 1,8–2,9 раза, при этом толщина осаждаемого хромалмазного покрытия может быть уменьшена в 1,5–2,0 раза по сравнению с «чистым» хромом.

Хромалмазные покрытия являются эффективным средством повышения качества и конкурентоспособности режущего и формообразующего инструмента, прессовой и штамповой оснастки, узлов трения различного функционального назначения и других деталей и изделий.