

# ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО СЛОЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ХРОМИРОВАНИЕМ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ В ВОДНОЙ ОКСИДОСОДЕРЖАЩЕЙ СУСПЕНЗИИ

В.И. Жорник

УДК 621.357.74

## РЕФЕРАТ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ, НАНОАЛМАЗНАЯ ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, ВОДНАЯ ОКСИДОСОДЕРЖАЩАЯ СУСПЕНЗИЯ, ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА, ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Объект исследования – композитный слой триботехнического назначения, включающий износостойкое электрохимическое хромноалмазное покрытие и поверхностную антифрикционную оксидную пленку. Предмет исследования – процессы структурообразования композитного слоя триботехнического назначения, состоящего из электрохимического хромового покрытия, осаждаемого из электролита с наноалмазной дисперсной фазой, и поверхностной оксидной пленки, формируемой при низкотемпературной химической обработке хромноалмазного покрытия в водной оксидосодержащей суспензии. Цель работы – разработка метода повышения эксплуатационных характеристик электрохимических хромноалмазных покрытий триботехнического назначения.

В статье показано, что характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хромноалмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит наноалмаза, следствием чего является изменение структуры получаемых покрытий. В частности, установлено, что добавление в электролит очищенного ультрадисперсного алмаза УДА приводит к формированию структуры покрытия с большей твердостью и износостойкостью, а покрытия, полученные электрохимическим осаждением в присутствии алмазно-графитовой шихты ША-А, имеют мелкодисперсную микропористую структуру, наиболее благоприятную с точки зрения формирования антифрикционных свойств. Установлено, что структура хромноалмазно-

## ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL CHROMING, COMPOSITE ELECTROLYTE, NANODIAMOND, DISPERSED PHASE, LOW TEMPERATURE CHEMICAL TREATMENT, AQUEOUS OXIDE, CONTAINING SUSPENSION, OXIDE FILM, TRIBOLOGICAL PROPERTIES

The features of the structure and properties of composite layer including a coating deposited from the chromium electrolyte with nanodiamond dispersed phase and a thin (5-10  $\mu\text{m}$ ) film formed by the low temperature chemical treatment in an aqueous oxide containing suspension are proposed. It is shown that the concentration of nanosized dispersed phase of electrolyte is a significant technological factor of deposition of chrome-nanodiamond coating and the structure with minimal size of the spheroids (grains) is formed at the concentration of nanodiamonds in the electrolyte corresponding to  $C_a \approx 5-6$  g/l. It is shown that the positive effect from the formation of the composite layer "chrome-nanodiamond coating - oxide film" compared to the "blank" chrome coating is the reduction of friction coefficient by 40 – 55 % and the increase of wear resistance up to 1.8 – 2.4 times.

го покрытия с минимальными размерами сфероида (зерна) формируется при концентрации наноалмазов в электролите, соответствующей  $C_a \approx 5-6$  г/л. Представлены особенности формирования композитного слоя триботехнического назначения, включающего износостойкое электрохимическое покрытие, осажденное из хромового электролита с наноалмазной дисперсной фазой, и тонкую (5-10 мкм) антифрикционную пленку, сформированную низкотемпературной химической обработкой в оксидосодержащей водной суспензии. Показано, что положительный эффект от формирования композитного слоя «хромалмазное покрытие – оксидосодержащая пленка» по сравнению с «чистым» хромом состоит в снижении на 40–55 % коэффициента трения и в повышении в 1,8–2,4 раза износостойкости.

## ВВЕДЕНИЕ

Нанесение защитных покрытий на рабочие поверхности деталей машин является одним из эффективных методов повышения ресурса техники и снижения затрат на ее эксплуатацию. Электрохимическое осаждение покрытий, в частности хромирование, занимает особое место в ряду методов инженерии поверхности благодаря широким функциональным возможностям наносимых покрытий (износостойкость, коррозионностойкость, декоративные качества), возможности формирования композиционных покрытий соосаждением наряду с ионами хрома различных микро- и наноразмерных добавок, имеющимся технологическим возможностям формирования покрытий в широком диапазоне толщин и др. [1, 2]. К числу эффективных методов повышения свойств электрохимических хромовых покрытий относятся использование в качестве наполнителя детонационных наноалмазов (ДНА) и применение комбинированной обработки покрытий, в частности, нанесение многофункциональных пленок различной природы на поверхность осажденного металла [3 – 5]. Нанесение износостойких хромовых покрытий с наноалмазами известно с 80-х годов прошлого века и апробировано для упрочнения широкого класса деталей различного функционального назначения: элементы узлов трения; металло- и деревообрабатывающий режущий инструмент; инструмент для деформационной

обработки металлов и литья полимеров, резины и др. [4, 5]. Однако высокая концентрация наноалмаза в электролите (до 40 г/л) в существующих технологиях и обусловленные этим значительные первоначальные экономические затраты, недостаточная седиментационная устойчивость дисперсной фазы (ДФ) в таких электролитах, нестабильность качества осаждаемых покрытий, а также относительно невысокие антифрикционные свойства хромнаноалмазных покрытий сдерживают широкое применение ДНА в практике электрохимического хромирования. Повысить эффективность применения наноалмазов для модифицирования хромовых покрытий и улучшить эксплуатационные характеристики покрытий возможно повышением седиментационной устойчивости наноалмазной ДФ за счет снижения содержания наноалмазов в электролите, а также применением дополнительных физико-химических методов обработки осажденного металла, в частности, нанесением оксидных пленок низкотемпературной химической обработкой (НХО) в оксидосодержащей водной суспензии.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При исследовании процесса осаждения электрохимических хромнаноалмазных покрытий в качестве дисперсной фазы использовались порошок химически очищенных ультрадисперсных алмазов УДА и шихта алмазосодержащая марки

ША-А (ТУ РБ 1000561180.003–2003). В качестве материала катода использовалась сталь Ст. 3 после стандартной предварительной подготовки поверхности. Дисперсная фаза в виде ультрадисперсных алмазов УДА и ультрадисперсной алмазно-графитовой шихты ША-А вводилась в электролит в составе суспензии после проведения специальной активации, направленной на повышение их устойчивости к агрегированию и седиментации. Состав электролитов приведен в таблице 1.

При приготовлении водной суспензии для НХО применялись оксид титана (ТУ 6-09-4860-80) и оксид молибдена (ТУ 6-09-4471-77) в виде порошка, алмазосодержащая шихта ША-А, а также тиомочевина (ГОСТ 6344-73) в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы образцов выполнялся на дифрактометре ДРОН 3.0. Съёмки проводили в монохроматизированном  $CoK_{\alpha}$  излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Параметр кристаллической решетки сплавов определялся по дифракционным линиям, расположенным на больших углах рассеяния. Для фазового анализа использовалась стандартная картотека PDF-2. Твердость сплавов по Виккерсу измерялась на приборе ТП при нагрузке 294 кН, микротвердость – на микротвердомере «Micromet-II» с нагрузкой 980 Н. Исследование морфологии образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) и атомно-силовом микроскопе НАНОТОП-206 (ИММС НАН Беларусь). Исследование элементного состава проводилось с помощью микро-рентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Англия). Металло-

графические исследования осуществлялись на микроскопе Альтами МЕТ1МТ.

Для рентгенографического определения внутренних напряжений в хромовом покрытии использовался способ наклонной съёмки [6]. Рентгеновская съёмка выполнялась на дифрактометре ДРОН 2.0 в монохроматизированном  $CoK_{\alpha}$  излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА в режиме сканирования (по точкам) с шагом 0,10 и временем набора импульсов на точку, равном 20 с.

Триботехнические испытания проводились на автоматизированном трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения призматического образца по контртелу. В качестве контртела использовалась пластина, изготовленная из закаленной углеродистой стали 60Г с твердостью  $HV=7840$  МПа. Средняя скорость перемещения образца относительно контртела в процессе испытаний составляла ~0,1 м/с. Номинальное контактное давление испытаний составляло  $p = 1,0$  МПа. Измерение величины износа по массе образцов осуществлялось на аналитических весах АДВ-200М. Интенсивность изнашивания  $Iq$  определялась на стадии установившегося изнашивания как отношение потери массы к пути трения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое нанесение хромноалмазных покрытий направлено, в первую очередь, на повышение износостойкости рабочих поверхностей элементов трибосопряжений. В силу малого размера частиц наноалмазов и невысокого их содержания в металлическом покрытии (0,05 – 1,0 мас. %) существенное повышение износо-

Таблица 1 – Состав электролитов для осаждения покрытий, г/л

Компоненты	Условное обозначение электролита							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6*	№ 7	№ 8
	Концентрация, г/л							
Оксид хрома $CrO_3$	250							
Серная кислота $H_2SO_4$	2,5							
Ультрадисперсный алмаз УДА	-	1,2	-	5,1	-	5,1	15,0	-
Ультрадисперсная шихта ША-А	-	-	1,2	-	5,1	-	-	15,0

Примечание: \*срок эксплуатации электролита 12 месяцев.

стойкости, микротвердости, коррозионной стойкости не может быть обусловлено только чрезвычайно высокой твердостью алмаза. В основе благоприятного нарастания эксплуатационных свойств электрохимических покрытий, модифицированных наноалмазами, лежит целый ряд позитивных изменений структуры металлонаноалмазного осадка. Наличие в покрытии чрезвычайно развитых по площади и прочных по химическим связям граничных слоев «металл-алмаз» обеспечивает не только износостойкость, но и повышенную микротвердость. Расчеты показывают, что в композиционном электрохимическом покрытии, содержащем 1 мас. % наноалмазов со средней удельной поверхностью порядка 300 м<sup>2</sup>/г, площадь граничных слоев достигает 20 – 25 м<sup>2</sup>/см [7]. Высокая химическая и адсорбционная активность поверхности частиц наноалмазов обеспечивает более высокий уровень упрочнения покрытия, чем поверхность любых других известных ультрадисперсных частиц. Таким образом, частицы наноалмазов обеспечивают формирование таких свойств поверхности раздела фаз в покрытии, при которых граница раздела «металл-наноалмаз» служит не слабым элементом, как это бывает в случае с обычными примесями, а напротив, усиливающим и упрочняющим элементом в структуре композиционного покрытия.

Катодный процесс при электрохимическом осаждении покрытий включает параллельное протекание трех восстановительных реакций на катоде:

1) восстановление ионов  $Cr(VI)$  до металла:  
 $Cr^{6+} + 6e \rightarrow Cr^0$ ;

2) неполное восстановление ионов хрома  $Cr(VI)$  до  $Cr(III)$ :  $Cr^{6+} + 3e \rightarrow Cr^{3+}$ ;

3) восстановление ионов водорода:



Исследование катодного процесса показало, что введение в электролит хромирования очищенных частиц УДА приводит к смещению потенциала катода в область более электроотрицательных значений, и с возрастанием концентрации УДА это смещение увеличивается. При этом изменяется скорость катодного процесса, которая определяется величиной тока на катоде. После введения частиц УДА в электролит хромирования в процессе электроосаждения наблюдается увеличение скорости реакции

восстановления  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ , и в области осаждения металлического хрома скорость катодного процесса в электролите с содержанием УДА также выше, чем в электролите без наноалмаза. При использовании в качестве дисперсной фазы электролита хромирования алмазно-графитовой шихты ША-А при концентрации  $C_a = 1,2-5,1$  г/л потенциал катода смещается в область менее отрицательных значений. В области частичного восстановления  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  и образования жидкофазной катодной пленки скорости реакций примерно такие же, как и в электролитах № 1 и № 4, однако эти процессы начинаются при менее отрицательных значениях потенциала катода. При повышении концентрации алмазно-графитовой шихты до  $C_a = 15$  г/л скорость реакции  $Cr^{6+} + 3e \rightarrow Cr^{3+}$  несколько уменьшается. По-видимому, шихта, являясь проводящим материалом, при повышении концентрации замедляет и частично блокирует процессы образования жидкофазной катодной пленки и восстановления ионов хрома.

Влияние частиц наноалмаза на процессы, протекающие при электроосаждении хромовых, обусловлено их высокой химической активностью и большой адсорбционной способностью. При образовании катодной пленки частицы наноалмазов включаются в ее состав и оказывают влияние на формирование структуры покрытия. Полученные результаты сравнительной съемки с помощью атомно-силовой микроскопии показывают различную дисперсность и текстуру образцов покрытия с применением УДА и ША-А (рис. 1).

Способ срастания кристаллов существенно влияет на характер дефектной структуры покрытия, включая тип, плотность и взаимное расположение дефектов кристаллической решетки. От механизма коллективного роста кристаллов в осадке зависит характер преимущественной ориентации зерен относительно поверхности катода, то есть текстура покрытий. Присутствие в электролите хромирования графита способствует измельчению кристаллов хрома и образованию явно выраженной текстуры поверхности. При объяснении полученных данных необходимо иметь в виду, что формирование структуры электрохимического покрытия в значительной степени обусловлено соотношением скоростей зарождения и роста кристаллов, и оно опреде-



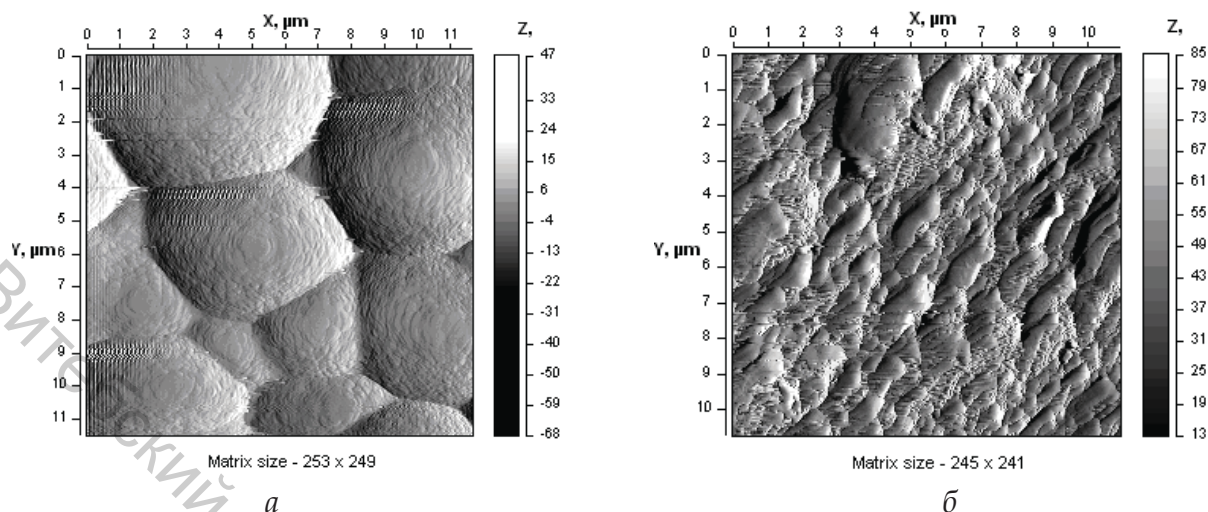


Рисунок 1 – Текстура поверхности хромового покрытия, модифицированного различными видами наноалмазов: а – УДА; б – ША-А

ляет такую важную структурную характеристику покрытий, как дисперсность, то есть размер зёрен. Вероятно, при модифицировании электролита частицами ультрадисперсной алмазно-графитовой шихты ША-А, скорость первого процесса превалирует над скоростью второго, что обуславливает в данном случае формирование мелкокристаллических осадков. Специфическое влияние дисперсной фазы на условия катодной поляризации приводит к изменению структуры получаемых покрытий. В частности, установлено, что покрытия, полученные электрохимическим осаждением в присутствии алмазно-графитовой шихты ША-А, имеют мелкодисперсную микропористую структуру, наиболее благоприятную с точки зрения формирования антифрикционных свойств. Добавление в электролит очищенного ультрадисперсного алмаза УДА приводит к формированию структуры покрытия с большей твердостью и износостойкостью.

Исследование влияния концентрации наноалмазов на структурно-фазовое состояние хромовых покрытий проводилось на образцах, полученных в базовом электролите, а также в электролитах, модифицированных добавками УДА или ША-А с концентрациями  $C_a = 1,2, 5,1$  и  $15,0$  г/л, продолжительность осаждения электрохимических слоев составляла 3600 с. На рисунке 2 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм, полученные в  $C_o K_a$  излучении от поверхности хромовых покрытий, полученных в базовом электролите и электролитах с различ-

ным содержанием УДА, а в таблице 2 приведены значения микротвердости исследованных покрытий и величины физического уширения рентгеновской дифракционной линии (211). Покрытие, полученное в базовом электролите, содержит хром с ОЦК кристаллической решеткой ( $a = 0,2884$  нм), микротвердость его составляет  $H_\mu = 7000$  МПа, а величина физического уширения рентгеновской дифракционной линии (211) равняется:  $\beta_{211} = 19,5 \cdot 10^{-3}$  рад. Повышенный уровень физического уширения рентгеновских линий указывает на искаженность кристаллической решетки хромового покрытия, что приводит к его высокой твердости. Высокая интенсивность дифракционной линии (211) и относительно низкая интенсивность линии (110) свидетельствуют о текстурованности осажденного слоя (рис. 2 а).

Небольшие концентрации модифицирующих добавок в электролите хромирования ( $C_a = 1,2$  г/л) не изменяют фазовый состав осажденного покрытия (рис. 2 б). Вместе с тем регистрируется возрастание физического уширения  $\beta_{211}$  рентгеновских дифракционных линий и увеличение микротвердости сформированных покрытий до значений  $H_\mu = 9000$  МПа при введении в электролит ультрадисперсных алмазов и до значений  $H_\mu = 8000$  МПа при модифицировании покрытия алмазно-графитовой шихтой (табл. 2).

Увеличение концентрации модифицирующих добавок в электролите до  $C_a = 5,1$  г/л не изменяет фазовый состав покрытия (рис. 2 в), однако приводит к увеличению его микротвердости до

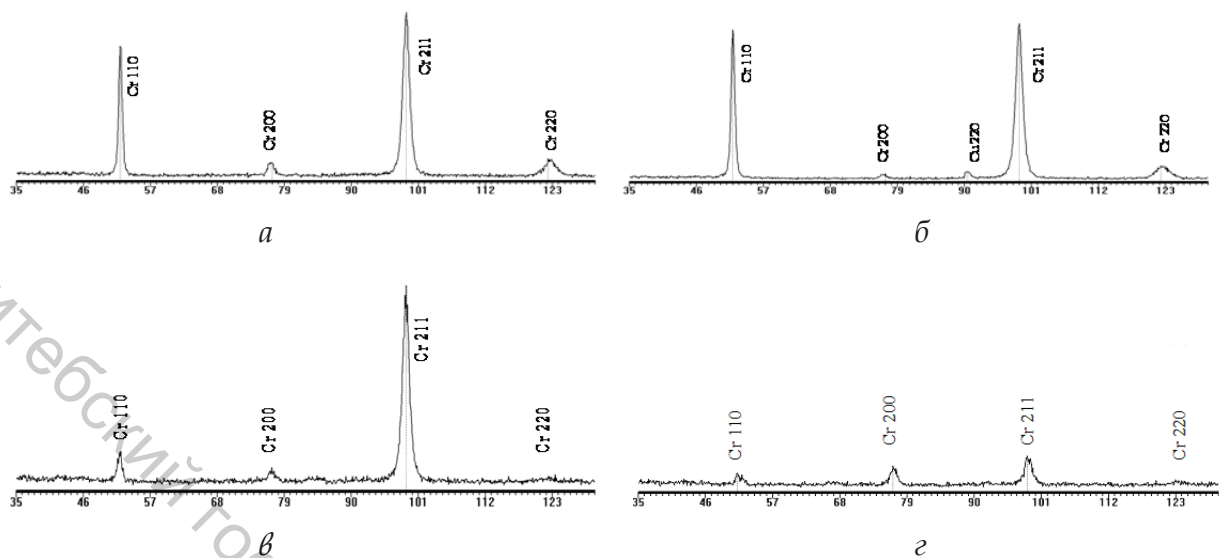


Рисунок 2 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ( $CoK_{\alpha}$ ) от электрохимических хромовых покрытий, осажденных из электролитов с различным содержанием УДА: а –  $C_a = 0$ ; б –  $C_a = 1,2$  г/л; в –  $C_a = 5,1$  г/л; г –  $C_a = 15,0$  г/л

уровня  $H_{\mu} = 9500 - 12000$  МПа. Величины физического уширения рентгеновской дифракционной линии (211) достигают значений  $\beta_{211} = (22,0 - 23,2) \cdot 10^{-3}$  рад. Указанное изменение микротвердости и физического уширения дифракционных линий матричной фазы связано с измельчением размеров зерен хромнаноалмазных покрытий и увеличением концентрации в них дефектов кристаллической решетки. Оба эти фактора приводят к увеличению микротвердости полученного электрохимического покрытия.

Наиболее существенные изменения в структурном состоянии хромовых покрытий регистри-

руются после их осаждения из электролитов, модифицированных высокими концентрациями добавок УДА/ША-А ( $C_a = 15,0$  г/л). Присутствие в электролите высокой концентрации наноалмазов существенно изменяет условия осаждения. На рентгеновской дифрактограмме для покрытия, полученного осаждением из электролита, содержащего  $C_a = 15,0$  г/л УДА (рис. 2 г) обнаруживается значительное (примерно в 5 раз) по сравнению с дифракционной картиной, полученной от обычного хромового покрытия, снижение интенсивности рентгеновских дифракционных линий (110), (220), (211) при некотором возрастании интенсивности линии (200),

Таблица 2 – Значения микротвердости и физического уширения рентгеновских дифракционных линий хромовых покрытий, осажденных из электролитов различного состава

Концентрация УДА/ША-А в электролите, г/л	Микротвердость $H_{\mu}$ , МПа	Физическое уширение $\beta_{211} \cdot 10^{-3}$ , рад
0	7000	19,5
1,2 УДА	9000	21,6
1,2 ША-А	8000	20,9
5,1 УДА	12000	23,2
5,1 ША-А	9500	22,0
15,0 УДА	9500	26,1
15,0 ША-А	9300	30,2

что свидетельствует об изменении в данном случае механизма кристаллизации и роста кристаллов хрома. Обнаруженный факт может свидетельствовать об исключительно высокой концентрации дефектов кристаллической решетки хромового покрытия, осажденного из электролита с концентрацией УДА  $C_a = 15,0$  г/л. В пользу подобного вывода также свидетельствует и высокий уровень величин физического уширения дифракционных линий (211), достигающий значений  $\beta_{211} = (26,1 - 30,2) \cdot 10^{-3}$  рад, что указывает на весьма высокую искаженность кристаллической решетки осажденного хрома и измельчение зеренной структуры. Однако текстурированность осажденных покрытий уменьшается, и их твердость понижается до уровня  $H_\mu = 9300 - 9500$  МПа.

Возрастание микротвердости покрытий, полученных из электролитов с добавками УДА/ША-А, по сравнению с базовым хромовым покрытием, объясняется меньшими размерами микрокристаллитов и дисперсным упрочнением в результате включения наночастиц алмаза в состав покрытий. Более низкий уровень микротвердости покрытий, полученных из электролитов с шихтой ША-А, по сравнению с покрытиями, осажденными из хромового электролита с УДА, может быть связан с особенностями структуры покрытий с ША-А, представляющей собой скопление отдельных агломератов микрокристаллитов, и наличием микропор в этих покрытиях.

Концентрация наноразмерной дисперсной фазы электролита относится к числу значимых технологических факторов осаждения хромноалмазного покрытия. Установлено, что структура покрытия с минимальными размерами сфероидов (зерна) формируется при концентрации наноалмазов в электролите, соответствующей  $C_a \approx 5 - 6$  г/л. С одной стороны, уменьшение размера сфероидов (зерен) хромноалмазного покрытия с повышением концентрации ДФ в электролите обусловлено увеличением количества наноразмерных углеродных частиц в хромовом покрытии, выступающих в качестве дополнительных центров кристаллизации. С другой стороны, при превышении концентрации ДФ в электролите  $C_a > 5 - 6$  г/л осаждаемые в виде крупных агломератов частицы ДФ начинают играть экранирующую роль, затормаживая рост

зерен в нормальном направлении и способствуя их росту в латеральном направлении. Это в результате приводит к снижению скорости роста толщины покрытия (рис. 3 и 4) и увеличению размера зерна.

Высокая твердость модифицированных добавками наноалмазов электрохимических хромовых покрытий обуславливают в значительной степени повышенные противоизносные их свойства, в то же время антифрикционные свойства этих покрытий зачастую оказываются недостаточными. Применяемые методы улучшения антифрикционных свойств электрохимических хромовых покрытий связаны либо с введением в их состав антифрикционных компонентов (дисульфида молибдена, графита и др.), либо с повышением маслосдерживающей способности электрохимического хрома путем применения специальных технологических приемов (нанесение искусственного микрорельефа на их поверхность, формирование сетки микротрещин и др.), что снижает усталостную прочность деталей с покрытиями [8]. Избежать этих негативных последствий при одновременном снижении коэффициента трения хромовых покрытий можно путем нанесения на поверхность покрытия тонкой оксидной пленки в процессе низкотемпературной химической обработки в водной оксидосодержащей суспензии.

В основу процесса низкотемпературной химической обработки положен эффект Ребиндера, который обуславливает влияние среды на механические свойства твердых тел. Данный эффект носит адгезионный характер взаимодействия поверхности твердого тела с окружающей средой и достигается при взаимодействии твердых тел с поверхностно-активными веществами [9, 10]. Для реализации процесса НХО используется насыщающая порошковая смесь на основе оксидов тугоплавких металлов (титана и молибдена), наноразмерная алмазно-графитовая шихта ША-А и тиомочевина. Для приготовления рабочего водного раствора применяются специальные технологические приемы для диспергирования конгломератов и повышения поверхностной активности компонентов. Оксиды титана и молибдена дисперсностью 0,02 – 10 мкм перед введением в воду подвергаются активации путем обработки в энергонапряженном диспергаторе (аттриторе). Контроль степени

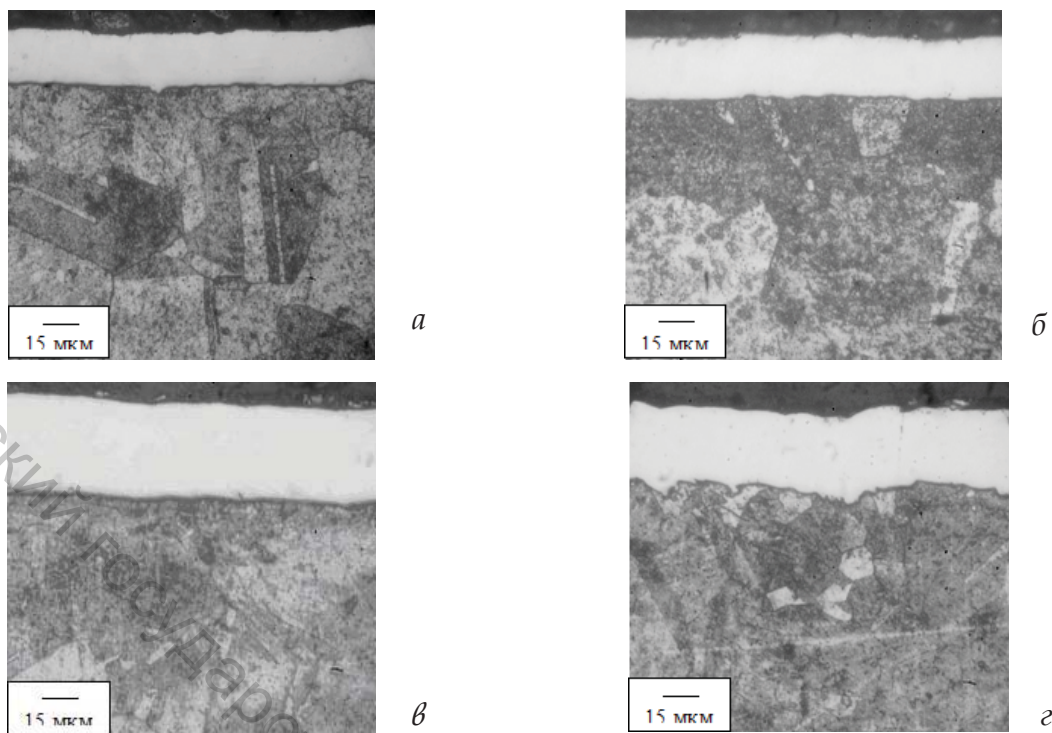


Рисунок 3 – Структура электрохимических хромовых покрытий, осажденных в течение 3600 с из электролитов с различным содержанием нанодиазмов: а –  $C_a = 0$ ; б –  $C_a = 1,2$  г/л; в –  $C_a = 5,1$  г/л; г –  $C_a = 15,0$  г/л

диспергирования порошка оксида проводился визуальным способом с помощью оптического микроскопа. Затем компоненты подвергались кипячению в течение 4 – 8 ч до достижения кислотности раствора при температуре 96 – 98 °С, рН = 4,5 – 5,0. Водный концентрат ал-

мазосодержащей шихты перед добавлением в рабочую суспензию подвергался ультразвуковой обработке. Окончательно рабочая суспензия готовилась путем смешивания суспензий оксида молибдена, оксида титана и шихты ША-А с добавлением ПАВ (тиомочевины). Антифрикционная оксидосодержащая пленка наносилась на поверхность хромноалмазного покрытия путем НХО в оксидосодержащей водной суспензии при температуре 94 – 96 °С в течение 45 – 60 мин и последующей термической обработки на воздухе при температуре 180 – 200 °С в течение 60 – 90 мин.

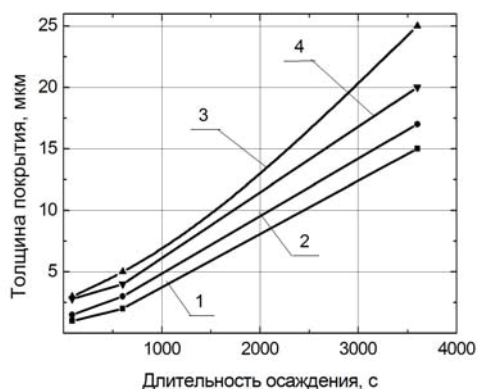


Рисунок 4 – Кинетика роста толщины электрохимического хромового покрытия, осажденного из электролита с различным содержанием нанодиазмов: 1 –  $C_a = 0$ ; 2 –  $C_a = 1,2$  г/л; 3 –  $C_a = 5,1$  г/л; 4 –  $C_a = 15,0$  г/л

Исследования характера формирования антифрикционной пленки на поверхности хромового покрытия, напряженного состояния последнего и свойств композитного слоя проводились для случаев осаждения гальванического покрытия из базового электролита хромирования, а также композиционных электролитов хромирования с дисперсной фазой в виде частиц УДА или ША-А.

Возникновение внутренних напряжений в электрохимическом покрытии в случае нанесения на его поверхность методом НХО оксидо-



содержащей пленки связано с диффузионными процессами, происходящими в процессе химико-термической обработки. При реализации процесса НХО стадия химической обработки в кипящей водной суспензии сопровождается образованием воздушных пузырьков, их «схлопыванием» и появлением потока энергии, что является необходимым условием вывода системы из состояния равновесия. При низкотемпературной химической обработке электрохимического хромового покрытия в рабочей суспензии при температуре 94 – 96 °С происходит распад молекул рабочих компонентов на активные атомы и адсорбция их поверхностью металла покрытия, а также может происходить их первичная диффузия вглубь металла. Последующая термообработка при температуре 180 – 200 °С способствует дальнейшей диффузии активных ионов в металл.

Рентгеноструктурный анализ позволяет исследовать кристаллическую структуру материала, а также изменения, происходящие в этой структуре в результате различных видов обработки. Перераспределение в упрочненном образце внутренних напряжений приводит к смещению линий на рентгенограмме. Это объясняется одинаковым относительным изменением межплоскостного расстояния у всех плоскостей кристаллической решетки, ориентированных под одним углом к действующим напряжениям. Определение остаточных напряжений рентгеновским методом основано на измерении микродеформации кристаллической решетки материала под действием этих напряжений. Для определения смещения линий съемка рентгенограмм производилась с образцов хромового покрытия в исходном состоянии, а затем с образцов, подвергнутых НХО.

Расчет напряжений в направлении продольной оси пластинчатых образцов проводился по формуле [11]

$$\sigma_{\psi} = \frac{E}{1 + \mu} \cdot \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $\psi$  – угол наклона,  $d_{\psi}$  – межплоскостное расстояние для дифракционных линий (311) хромноалмазного покрытия, снятых под углом  $\psi = 40^\circ$ ,  $d_0$  – межплоскостное расстояние для дифракционных линий (311) хромноалмазного покрытия, снятых под углом  $\psi = 0^\circ$ .

Для уменьшения инструментальной погрешности юстировки рентгеновского аппарата съемка проводилась под углами  $\psi = 0^\circ, 20^\circ$  и  $40^\circ$ , и затем строился график зависимости углового положения дифракционных линий (311) от угла наклонной съемки  $\psi$  для образцов покрытия в исходном состоянии (режим G1), а также для образцов, прошедших обработку в водных оксидосодержащих суспензиях без добавки частиц шихты ША-А (режим G2) и с добавкой шихты ША-А в суспензию (режим G3). Поправка на инструментальную погрешность юстировки для  $\psi = 40^\circ$  составляла  $2\theta = 0,1^\circ$ . Кроме того, осуществлялась рентгеновская съемка эталонного порошка, нанесенного на поверхность исследуемого образца хромового покрытия. В качестве эталона использовался порошок фазы  $Fe_3W_3C$ , выделенной из закаленной быстрорежущей стали Р12. Значения  $d_{\psi}$ ,  $d_0$  и  $\sin^2 \psi$  приведены в таблице 3.

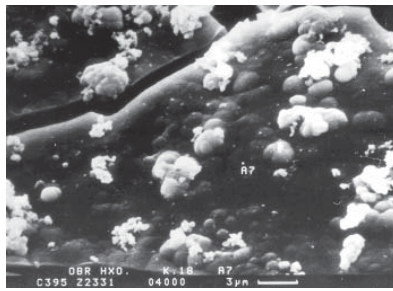
В результате рентгеноструктурных исследований выявлено, что при нанесении поверхностной оксидосодержащей пленки в электрохимическом хромноалмазном покрытии макронапряжения растяжения (порядка +50 МПа) заменяются напряжениями сжатия (порядка –180 МПа). Известно, что под действием остаточных растягивающих напряжений происходит самопроизвольное зарождение и распространение трещин, возникновение объемных

Таблица 3 – Результаты рентгеновской съемки (при  $\psi = 40^\circ$ )

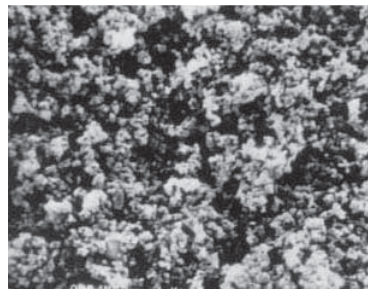
Режим обработки	Тип покрытия	$2\theta_{\psi}^{(311)}$ , град	$2\theta_0^{(311)}$ , град	$d_{\psi}^{(311)}$ , нм	$d_0^{(311)}$ , нм	$\sin^2 \psi$	$\sigma$ , МПа
Режим G1	хром-УДА	114,7	114,68	1,0631	1,0632	0,4132	+50
Режим G2	хром-УДА+НХО	114,75	114,68	1,0627	1,0632	0,4132	–180
Режим G3	хром-УДА+НХО (ША-А)	114,75	114,68	1,0627	1,0632	0,4132	–180



а



б



в

Рисунок 5 – Микрорельеф поверхностной пленки (а) и отдельных ее участков (б, в) на обработанном методом НХО хромалмазном покрытии с преимущественным содержанием оксидов молибдена (б) и титана (в)

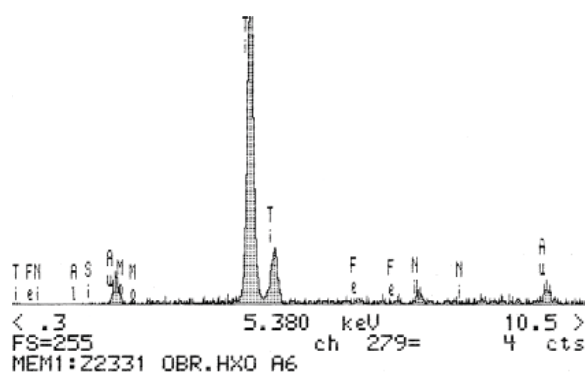
напряженных состояний, стимулирование коррозионно-окислительных процессов, точечной коррозии. В то же время сжимающие напряжения способствуют благоприятному перераспределению напряжений в условиях эксплуатации и приводят к разгрузке поверхностных слоев металла. Таким образом, формирование в процессе НХО в хроманоалмазном покрытии внутренних напряжений сжатия уменьшает вероятность его разрушения при трении и увеличивает ресурс трибосопряжений, содержащих подобные композитные слои.

Проведенные с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа исследования показали, что в результате низкотемпературной химической и последующей термической обработок на поверхности хроманоалмазного

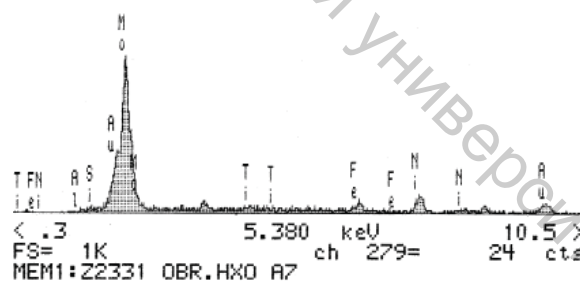
покрытия формируется пленка толщиной 5–10 мкм, микрорельеф которой представлен на рисунке 5 а (x1000). Из приведенной иллюстрации видно, что структура пленки неоднородна, более гладкие темные участки чередуются со светлыми «коралловыми» образованиями. Эти участки при большем увеличении (x4000) представлены на рисунке 5 б, в.

Рентгеноспектральный анализ этих зон показал их отличие по элементному составу с преобладающим содержанием титана (рис. 6 а) в светлых зонах и молибдена (рис. 6 б) в темных зонах.

Модифицированная подобным образом поверхность обладает улучшенными антифрикционными свойствами и повышенной износостойкостью, так как при трении деформация локализуется в поверхностной оксидной пленке, характеризующейся низким сопротивлением



а



б

Рисунок 6 – Рентгеноспектральный анализ поверхности хроманоалмазного покрытия с нанесенной оксидной пленкой: а – преобладание оксидов титана; б – преобладание оксидов молибдена

сдвигу, разрушение микроконтактов модифицированных поверхностей происходит без распространения на окружающие области электрохимического покрытия и перехода в задиры.

Проведено сравнение антифрикционных и противоизносных свойств покрытий из «чистого» хрома и двух видов хромноалмазных покрытий (хром-УДА, хром-ША-А), имеющих на поверхности антифрикционную пленку, нанесенную методом НХО из водной суспензии оксидов и частиц шихты ША-А при различной концентрации последней (рис. 7). Из полученных данных следует, что добавление частиц ША-А в оксидосодержащую суспензию повышает как антифрикционные, так и противоизносные свойства композитных слоев, состоящих из электрохимических хромовых покрытий и оксидной поверхностной пленки. Антифрикционные свойства резко повышаются уже при небольшой (~ 0,5 г/л) концентрации шихты ША-А в суспензии, и при дальнейшем ее повышении наступает стадия стабилизации коэффициента трения. При повышении концентрации шихты ША-А в водной суспензии от  $C_a = 0$  до  $C_a = 5$  г/л наблюдается снижение коэффициента трения от  $f = 0,096$  до  $f = 0,082$  для «чистого» хромового покрытия, от  $f = 0,085$  до  $f = 0,060$  – для покрытия хром-УДА и от  $f = 0,077$  до  $f = 0,052$  – для покрытия хром-АШ-А.

Улучшение противоизносных свойств электрохимических покрытий на основе хрома при нанесении на них антифрикционной пленки из водной суспензии с различным содержанием

шихты ША-А происходит не так резко, однако тенденция к снижению интенсивности изнашивания покрытий наблюдается во всем исследованном диапазоне концентраций ША-А в оксидосодержащей суспензии ( $C_a = 0-15$  г/л). Так, например, по мере увеличения содержания ША-А от  $C_a = 0$  до  $C_a = 15$  г/л интенсивность изнашивания падает с  $I_h = 8,3 \cdot 10^{-10}$  до  $I_h = 5,4 \cdot 10^{-10}$  для «чистого» хромового покрытия, с  $I_h = 7,5 \cdot 10^{-10}$  до  $I_h = 4,2 \cdot 10^{-10}$  для покрытия хром-УДА и с  $I_h = 4,9,5 \cdot 10^{-10}$  до  $I_h = 3,2 \cdot 10^{-10}$  для покрытия хром-ША-А. В то же время следует отметить, что наиболее резко (до 70 – 80 % от общего роста) снижение интенсивности изнашивания покрытий наблюдается при увеличении концентрации ША-А в суспензии от  $C_a = 0$  до  $C_a = 5$  г/л.

Таким образом, введение шихты ША-А в состав оксидосодержащих водных суспензий при НХО является эффективным приемом повышения триботехнических свойств композитных слоев, состоящих из электрохимического хромового покрытия и антифрикционной оксидной пленки. Оптимальное содержание ША-А в оксидосодержащей суспензии при НХО электрохимических хромовых покрытий находится в пределах  $C_a = 0,5-5,0$  г/л. Использование более концентрированной суспензии экономически нецелесообразно.

Разработанный способ получения композитного покрытия на деталях узлов трения, включающий электрохимическое осаждение из электролита, содержащего взвесь частиц наноалмаза

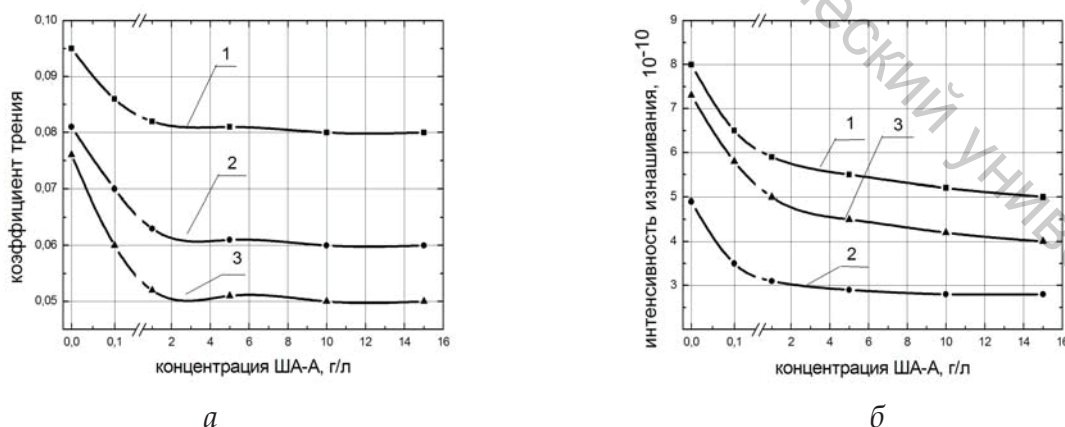


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента трения (а) и интенсивности изнашивания (б) электрохимических покрытий на основе хрома с нанесенной методом НХО поверхностной антифрикционной пленкой от содержания шихты ША-А в водной суспензии: 1 – хром; 2 – хром-УДА; 3 – хром-ША-А

и хром, отличается тем, что перед приготовлением электролита суспензию частиц наноалмаза подвергают активации путем обработки в диспергаторе при количестве подаваемой механической энергии 10 – 15 кДж/г, а на полученную после электрохимического осаждения поверхность дополнительно наносят антифрикционный слой из суспензии оксидов титана и молибдена в воде в присутствии поверхностно-активных веществ путем низкотемпературной химической обработки при следующих режимах: температура – 90 – 96 °С, концентрация оксидов титана и молибдена в воде – 70 – 100 г/л при соотношении оксид титана/оксид молибдена 1/4, длительность выдержки – 45 – 60 мин. После этого осуществляют термообработку деталей при температуре 180 – 200 °С в течение 60 – 90 мин.

По разработанной технологии были изготовлены экспериментальные образцы элементов узлов трения погружных насосов (рис. 8) с износостойким покрытием хром-УДА и антифрикционной пленкой.

Изготовленные детали с композитным покрытием были подвергнуты стендовым испытаниям в сравнении с деталями, имеющими «чистое» хромовое покрытие и покрытие хром-УДА без пленки. Результаты испытаний сведены в таблице 4.

Анализ приведенных в таблице 4 данных показывает, что формирование на поверхности износостойкого электрохимического хромнано-

алмазного покрытия оксидной пленки толщиной 5 – 10 мкм позволяет для случая сухого трения снизить на 35 – 60 % коэффициент трения материала покрытия и в 1,5 – 2,0 раза интенсивность его изнашивания, для случая граничного трения коэффициент трения снижается на 20 – 35 % и износостойкость повышается на 12 – 25 %, а в целом положительный эффект от формирования композитного слоя «хромнаноалмазное покрытие – оксидная пленка» по сравнению с «чистым» хромом выражается в снижении на 40 – 55 % коэффициента трения и в 1,8 – 2,4 раза интенсивности изнашивания для случая



Рисунок 8 – Подпятник и опорная пята с износостойким покрытием хром-УДА и антифрикционной пленкой погружного центробежного насоса марки ЭЦВ

Таблица 4 – Сравнительная характеристика различных типов покрытий

Наименование показателя	Тип покрытия		
	хром	хромнаноалмаз (5г/л)	хромнаноалмаз (5 г/л)+НХО
Толщина, мкм	49 – 53	28 – 30	35 – 37 (общая)
Микротвёрдость, МПа	8500 – 8600	12300 – 12600	11800 – 12000
Коэффициент сухого трения (по стали)	0,65 – 0,67	0,44 – 0,56	0,29 – 0,37
Коэффициент граничного трения (по стали)	0,083 – 0,090	0,075 – 0,078	0,058 – 0,060
Коэффициент трения в воде с резиной	0,10 – 0,12	0,083 – 0,089	0,075 – 0,077
Относительная износостойкость при сухом трении	1	6 – 10	12 – 15
Относительная износостойкость при граничном трении	1	1,5 – 1,6	1,8 – 2,4



граничного трения и повышении в 1,7 – 2,2 раза антифрикционных свойств и в 12 – 15 раз – износостойкости для случая сухого трения.

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хромнаноалмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит наноалмаза. При введении очищенного наноалмаза происходит смещение потенциалов в область более отрицательных значений за счет возрастания электрического сопротивления в прикатодной области, что увеличивает катодную поляризацию. Введение в электролит хромирования в качестве дисперсной фазы наноразмерной алмазно-графитовой шихты приводит к смещению потенциала катода в область менее отрицательных значений, причем по мере увеличения концентрации шихты происходит частичное блокирование процессов восстановления ионов хрома в прикатодной области. Такое влияние дисперсной фазы на условия катодной поляризации приводит к изменению структуры получаемых покрытий. В частности, установлено, что добавление в электролит очищенного ультрадисперсного алмаза УДА приводит к формированию структуры покрытия с большей твердостью и износостойкостью, а покрытия, полученные электрохимическим осаждением в присутствии алмазно-графитовой шихты ША-А, имеют мелкодисперсную микропористую структуру, наиболее благоприятную с точки зрения формирования антифрикционных свойств.

Показано, что концентрация наноразмерной дисперсной фазы электролита относится к числу значимых технологических факторов осаждения хромнаноалмазного покрытия, а структура с минимальными размерами сфероидов (зерна) формируется при концентрации наноалмазов

в электролите, соответствующей  $C_a \approx 5 - 6$  г/л. С одной стороны, уменьшение размера сфероидов (зерен) хромнаноалмазного покрытия с повышением концентрации ДФ в электролите обусловлено увеличением количества наноразмерных углеродных частиц в хромовом покрытии, выступающих в качестве дополнительных центров кристаллизации. С другой стороны, при превышении концентрации ДФ в электролите  $C_a > 5 - 6$  г/л осаждаемые в виде крупных агломератов частицы ДФ начинают играть экранирующую роль, затормаживая рост зерен в нормальном направлении и способствуя их росту в латеральном направлении.

Показано, что формируемая в процессе низкотемпературной химической обработки оксидная пленка на поверхности электрохимического хромового покрытия способствует появлению в последнем внутренних напряжений сжатия, уменьшению вероятности его разрушения при трении и увеличению ресурса трибосопряжений, содержащих подобные композитные слои. Формирование на поверхности износостойкого электрохимического хромнаноалмазного покрытия оксидной пленки толщиной 5 – 10 мкм позволяет для случая сухого трения снизить на 35 – 60 % коэффициент трения материала покрытия и в 1,5 – 2,0 раза интенсивность его изнашивания, для случая граничного трения коэффициент трения снижается на 20 – 35 % и износостойкость повышается на 12 – 25 %, а в целом положительный эффект от формирования композитного слоя «хромнаноалмазное покрытие – оксидная пленка» по сравнению с «чистым» хромом выражается в снижении на 40 – 55 % коэффициента трения и в 1,8 – 2,4 раза интенсивности изнашивания для случая граничного трения и повышении в 1,7 – 2,2 раза антифрикционных свойств и в 12 – 15 раз износостойкости для случая сухого трения.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Витязь, П.А., Жорник, В.И., Кукареко, В.А., Комаров, А.И., Сенють, В.Т. (2011). Модифицирование материалов и покрытий наноразмерны-

#### REFERENCES

1. Vityaz, P.A., Zhornik, V.I., Kukareko, V.A., Komarov, A.I., Senyut, V.T. (2011), Modification of materials and coatings by nanosized diamond containing additives [Modifitsirovaniye

- ми алмазосодержащими добавками. Минск: Беларус. навука, 527 с.
2. Чекан, В.А., Маркова, Л.В., Пинчук, Т.И., Ивахник, А.В. (2005). Разработка методики приготовления пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом сканирующей электронной микроскопии. Заводская лаборатория, (10), с. 19–21.
  3. Караваев, М.Г., Кукареко, В.А. (2001). Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением. Надежность машин и технических систем (1), с. 37–39.
  4. Витязь, П.А., Жорник, В.И., Кукареко, В.А., Камко, А.И. (2006). Формирование износостойких поверхностных структур и механизм фрикционного разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазграфитовыми добавками. Ч. 1. Триботехнические свойства. Трение и износ, (1), с. 61–68.
  5. Витязь, П.А., Жорник, В.И., Кукареко, В.А., Камко, А.И. (2006). Формирование износостойких поверхностных структур и механизм фрикционного разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазграфитовыми добавками. Ч. 2. Модель разрушения. Трение и износ. (2), с. 196–200.
  6. Комяк, Н.И., Мясников, Ю.Г. (1972). Рентгеновские методы и аппаратура для определения напряжений, Л.: Машиностроение, 88 с.
  7. Долматов, В.Ю. (2011). Детонационные нанозалмазы. Получение, свойства, применение. С.-Петербург: НПО «Профессионал», 536 с.
  8. Солодкова, Л.Н., Кудрявцев, В.Н. (2007). Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 192 с.
  9. Шматов, А.А., Смиловенко, О.О. (2009). Низкотемпературное поверхностное упрочнение материалов с покрытиями наноразмерными алмазосодержащими добавками]. Минск: Belaruskaya. Navuka – Belarusian Science, 527 p.
  2. Chekan, V.A., Markova, L.V., Pinchuk, T.I., Ivakhnik, A.V. (2005), Development of methods for preparation of greases for study of their structural frame by scanning electron microscopy [Razrabotka metodiki preparirovaniya plastichnykh smazok dlya issledovaniya ikh strukturnogo karkasa metodom skaniruyushchey elektronnoy mikroskopii]. Zavodskaya laboratoriya – Factory laboratory, (10), pp. 19-21
  3. Karavaev, M.G., Kukareko, V.A. (2001), Automated tribometer with reciprocating [Avtomatizirovanny tribometr s vozvratno-postupatel'nyim dvizheniyem]. Nadezhnost mashin i tekhnicheskikh sistem – Reliability of machines and technical systems, (1), pp. 37-39.
  4. Vityaz, P.A., Zhornik, V.I., Kukareko, V.A., Kamko, A.I. (2006), Formation of wear-resistant surface structures and mechanism of frictional destruction during friction in environment of lubricant modified by ultra dispersed diamond-graphite additives. Part 1. Tribological properties [Formirovaniye iznosostoykikh poverkhnostnykh struktur i mekhanizm friktsionnogo razrusheniya pri trenii v srede smazochnogo materiala, modifitsirovannogo ul'tradispersnymialmazografitovymi dobavkami. Ch. 1. Tribotekhnicheskiye svoystva]. Treniye i iznos - Friction and Wear, (1), pp. 61-68.
  5. Vityaz, P.A., Zhornik, V.I., Kukareko, V.A., Kamko, A.I. (2006), Formation of wear-resistant surface structures and mechanism of frictional destruction during friction in environment of lubricant modified by ultra dispersed diamond-graphite additives. Part 2. Model of destruction [Formirovaniye iznosostoykikh poverkhnostnykh struktur i mekhanizm friktsionnogo razrusheniya pri trenii v srede smazochnogo materiala, modifitsirovannogo ul'tradispersnymialmazografitovymi dobavkami. Ch. 2. Model

алмазного инструмента. Вестник БНТУ. (1), с. 27–32.

10. Смиловенко, О.О., Жорник, В.И., Штемплюк, Р.Г., Корженевский, А.П., Прокопович, Н.Н. (2008). Способ получения композиционного покрытия: патент 11387 Респ. Беларусь.

11. Жорник, В.И., Верещагин, В.А., Полуян, А.И. (1997). Методы стабилизации температурного режима и снижения напряженного состояния при электроконтактном нанесении порошковых покрытий. Материалы, технологии, инструменты. (3), с. 28-30.

razrusheniya]. Treniye i iznos - Friction and Wear, (2), pp. 196-200.

6. Komyak, N.I., Myasnikov, Yu.G. (1972), X-ray methods and apparatus for measurement of stresses [Rentgenovskiye metody i apparatura dlya opredeleniya napryazheniy]. Mashinostroenie – Engineering, 88 p.

7. Dolmatov, V.Yu. (2011). Detonation nanodiamonds. Preparation, properties and application [Detonatsionnyye nanoalmazy. Polucheniye, svoystva, primeneniye]. St. Petersburg: NPO «Professional» - St. Petersburg NGO "Professional", 536 p.

8. Solodkova, L.N., Kudryavtsev, V.N. (2007), Electrolytic chromium-plating [Elektroliticheskoye khromirovaniye]. Moscow, Globus, 192 p.

9. Shmatov, A.A., Smilovenko, O.O. (2009), Low-temperature surface hardening of diamond tool [Nizkotemperaturnoye poverkhnostnoye uprochneniye almaznogo instrumenta]. Vestnik BNTU - Bulletin of National Technical University, (1), pp. 27-32.

10. Smilovenko, O.O., Zhornik, V.I., Shtempluk, R.G., Korzeniowski, A.P. Prokopovych, N.N. (2008), A method for production of composite coating [Sposob polucheniya kompozitsionnogo pokrytiya]. Patent 11387 Resp. Belarus.

11. Zhornik, V.I., Vereshchagin, V.A., Polujan, A.I. (1997), Methods of stabilization of temperature regime and reduction of stress state for electrocontact formation of powder coating [Metody stabilizatsii temperaturnogo rezhima i snizheniya napryazhennogo sostoyaniya pri elektrokontaktном nanesenii poroshkovykh pokrytiy]. Materialy, tekhnologii, instrumenty – Materials, technologies and tools, (3), pp. 28-30.

Статья поступила в редакцию 11.01.2014 г.