

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ В ТРЁХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2011 Р. К. Салахова, В. В. Семенычев

Ульяновский научно-технологический центр, филиал федерального государственного
унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов»

Представлены результаты триботехнических испытаний «трёхвалентных» хромовых покрытий различной микротвёрдости в условиях сухого торцевого трения. Исследовано влияние наночастиц оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2), солей молибдена и ванадия, добавленных в оксалатно-сульфатный электролит хромирования на износостойкость и антифрикционные свойства покрытий Cr(III).

«Трёхвалентное» хромирование, наноразмерные частицы, легирующие добавки, триботехнические характеристики, микротвёрдость.

Повышение износостойкости и антифрикционных свойств деталей машин и механизмов путём нанесения электрохимических покрытий общеизвестно и с давних пор находит широкое применение в различных отраслях машиностроения. Известно, что высокой эффективностью с триботехнической точки зрения обладают хромовые покрытия. Это обусловлено такими уникальными свойствами хрома как твёрдость, повышенное сопротивление износу и присущая ему способность к «антисхватываемости» в контакте с другими металлами.

Исполняя требования охраны окружающей среды, ФГУП ВИАМ проводит работы по снижению экологической нагрузки технологических процессов электроосаждения покрытий. В настоящее время в рамках кластерной гальваники разработан процесс «трёхвалентного» хромирования как альтернатива стандартному хромированию в токсичных электролитах на основе шестивалентных соединений хрома, обеспечивающий снижение класса экологической опасности процесса с 1-го на 2-й.

Для осаждения «трёхвалентного» хромового покрытия в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит, в который были введены добавки наноразмерных частиц оксидов металлов Al_2O_3 или ZrO_2 (средний диаметр 40 нм, удельная поверхность до $40 \text{ м}^2/\text{г}$) и солей легирующих элементов (Mo, V). Электролиз вели без разделения анодного и ка-

тодного пространства с использованием платинированных титановых анодов. Хромовое покрытие толщиной 45-50 мкм осаждали на образцы из стали 30ХГСА.

Так как основным физико-механическим свойством, определяющим стойкость хромовых покрытий к изнашиванию, является их микротвёрдость, были проведены исследования зависимости величины микротвёрдости «трёхвалентных» хромовых покрытий от режимов их осаждения и изучено влияние наночастиц, введённых в оксалатно-сульфатный электролит, на этот параметр покрытия.

Существует единая точка зрения, что повышенная микротвёрдость гальванических покрытий обусловлена особенностями микроструктуры и фазового состава покрытий [1; 2]. Высокая микротвёрдость кристаллических осадков, сформированных в стандартных электролитах на основе шестивалентного хрома, объясняется мелкозернистой структурой и особенностями кристаллизации его на катоде. Кристаллизация хрома, полученного в традиционных электролитах Cr(VI), связана с переходом метастабильной гексагональной модификации хрома в устойчивую кубическую модификацию, что приводит к искажению кристаллической решётки и наклёпу кристаллов. Микротвёрдость хромового покрытия, осаждённого в электролитах на основе солей трёхвалентного хрома, определяется степенью аморфизации покрытия и количеством включений при

электролизе в структуру осадка посторонних частиц различной природы (атомов примесей оксидно-гидроксидных соединений, гидридов, карбидов хрома и др.) [3].

На рис. 1 представлены гистограммы микротвёрдости хромовых покрытий, сформированных в стандартном электролите на основе хромовой кислоты, и в трёхвалентном электролите на основе сульфата хрома с наночастицами и без них при оптимальных режимах осаждения [4].

Как видно из рис. 1, микротвёрдость «трёхвалентных» покрытий существенно выше микротвёрдости стандартного хрома и эта разница достигает 35...40 %. Это обстоятельство можно объяснить аморфным строением покрытий Cr(III) и включением в катодный осадок интерметаллидов и карбидов хрома, а также основных соединений (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$), повышающих содержание

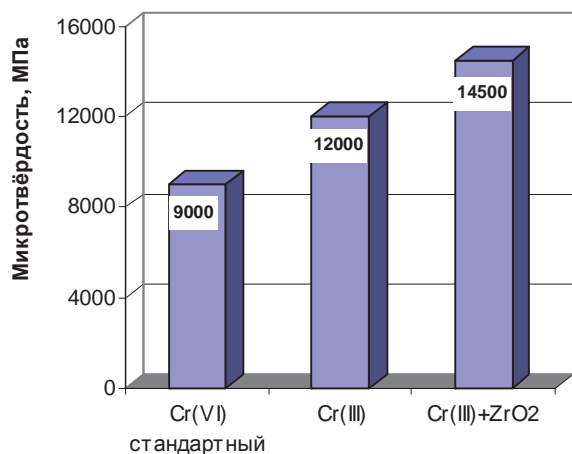


Рис. 1. Микротвёрдость хромовых покрытий

кислорода в покрытиях [5]. Следует заметить, что хромирование в кластерном трёхвалентном электролите обеспечивает осаждение покрытий с микротвёрдостью, превышающей эту характеристику для покрытий, полученных в электролите без добавок нанопорошка, в 1,2 раза. Возможно при электроосаждении хрома в присутствии наночастиц происходит упрочнение аморфной матрицы вследствие образования нанокристаллической структуры покрытия. Легирование кластерного хромового покрытия молибденом и ванадием практически не изменяет величину микротвёрдости.

Характер зависимости микротвёрдости хромовых покрытий, полученных в трёхва-

лентных электролитах, от плотности тока представлен на рис. 2.

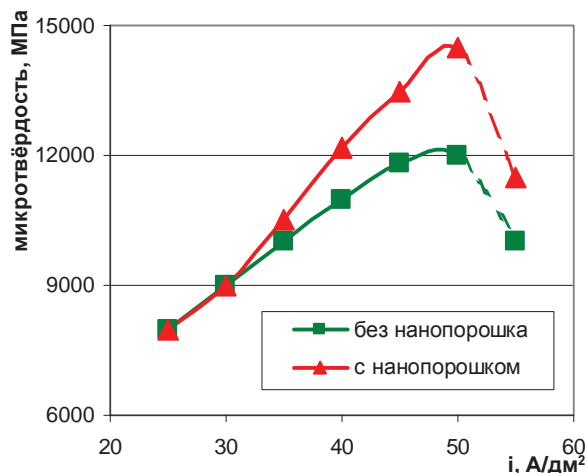


Рис. 2. Зависимость микротвёрдости покрытия от плотности тока (температура электролита 45°C, pH электролита 1,5, концентрация ZrO_2 7,5 г/л)

Как видно из графика, кривые зависимости микротвёрдости покрытия от плотности тока имеют максимумы при плотности тока 50 А/дм². При этом значение микротвёрдости хромовых осадков, полученных в кластерных трёхвалентных электролитах, достигает в точке экстремума величины 14700 МПа, тогда как максимальное значение микротвёрдости хромового покрытия, осаждённого в электролите без наночастиц, не превышает 12000 МПа. Следует заметить, что для покрытий с максимальной твёрдостью характерно отсутствие блеска, причём при толщинах покрытия более 30 мкм увеличивается их шероховатость вследствие образования на поверхности осадков сфероидов. Покрытия наилучшего качества для кластерного электролита Cr(III) соответствуют значению микротвёрдости 11000-12500 МПа, для электролита без добавок наночастиц – 9000-10000 МПа. При плотности тока > 50 А/дм² микротвёрдость покрытий уменьшается и наблюдается переход в область некачественных по внешнему виду покрытий (на графике обозначено пунктиром).

Испытания на трение-износ пары «хром–сталь 30ХГСА» проводили на машине И-47 в условиях сухого торцового трения, которые, как правило, моделируют работу узла типа диск-палец и эти условия применительно к хромовым покрытиям можно рассматривать как достаточно жёсткие (площадь контакта 2,5 см², среда – воздух,

осевая нагрузка $P_{oc} = 280$ Н, скорость скольжения 250 м/с, длительность испытаний составила 60 мин). Износостойкость хромового покрытия, осаждённого в электролите на основе трёхвалентного хрома, сравнивали с износостойкостью стандартного хрома. Также было исследовано влияние добавок в «трёхвалентный» электролит наночастиц оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2) и солей молибдена и ванадия на износ и коэффициент трения покрытий Cr(III).

В табл. 1 представлены значения триботехнических характеристик «трёхвалентных» хромовых покрытий (износ, коэффициент трения) при микротвёрдости 8500-9000 МПа и 11000-11500 МПа. Данные по

износостойкости покрытия Cr(III) максимальной твёрдости 14000-14500 МПа не приводятся, так как они характеризуются нестабильным моментом трения, который изменяется в диапазоне от 16 кг·см до 26 кг·см, что объясняется морфологией полученных покрытий. На рис. 3 показана топография поверхности «трёхвалентных» хромовых покрытий с величиной микротвёрдости 14000-14500 МПа и 11000-11500 МПа, полученных в электролите с наночастицами ZrO_2 и солями молибдена и ванадия, из которого видно, что нестабильный момент трения образцов с максимальной микротвёрдостью обусловлен наличием на поверхности крупных сфероидов.

Таблица 1. Результаты испытаний на трение-износ

Вид хромового покрытия (пара трения хром- сталь 30ХГСА)	Микротвёрдость, МПа					
	8500-9000			11000-11500		
	Износ, мкм		Коэфф. трения	Износ, мкм		Коэфф. трения
покр.	контртело	покр.		контртело		
Cr(III)	30	50	0,58	15	40	0,60
Cr(III) + Al_2O_3	25	35	0,58	10	35	0,56
Cr(III) + ZrO_2	15	35	0,56	6	35	0,56
Cr(III) + ZrO_2 + Mo + V	10	30	0,55	5	20	0,56

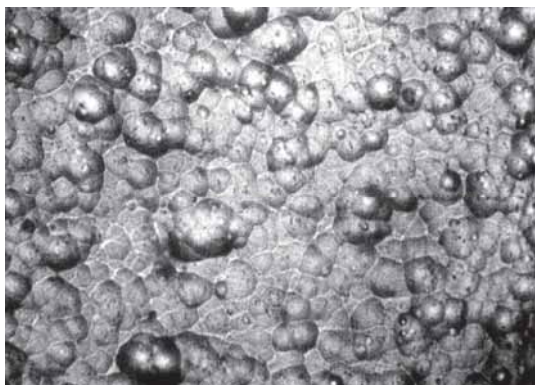


Рис.3. Топография поверхности хромовых покрытий, $\times 400$:
 а – с микротвёрдостью 14000-14500 МПа;
 б – с микротвёрдостью 11000-11500 МПа

Анализ результатов, приведённых в таблице, позволяет сделать вывод о том, что износ испытанных покрытий с микротвёрдостью 11000-11500 МПа в 2 раза меньше износа покрытий с микротвёрдостью 8500-9000 МПа, при этом износ контртела (сталь 30ХГСА) и коэффициенты трения мало зависят от величины микротвёрдости покры-

тий в исследуемом диапазоне. Если сравнивать износостойкость «трёхвалентных» покрытий, полученных в различных электролитах, то следует отметить максимальные величины износа контртела и покрытия осаждённого в электролите без наночастиц. Кластерные покрытия, т.е. покрытия, полученные в присутствии наночастиц, обладают

заметно большей (20-50 %) износостойкостью. Причём у покрытий, полученных в электролитах с наночастицами ZrO_2 , износ меньше в 1,5 раза по сравнению с покрытиями, осаждёнными в электролитах с наночастицами Al_2O_3 . Наибольшую износостойкость показали покрытия Cr(III), полученные в присутствии наночастиц ZrO_2 и солей легирующих элементов (Mo, V), их износ в 3 раза меньше, чем покрытий Cr(III), полу-

ченных в электролитах без наночастиц. Так же результаты эксперимента свидетельствуют о том, что минимальные значения износа контртела, т.е. стали 30ХГСА, получены при испытании стали в контакте с покрытием Cr(III) + ZrO_2 + Mo + V. Стандартное хромовое покрытие Cr(VI) характеризуется следующими значениями: износ покрытия – 9 мкм, износ контртела – 35 мкм, коэффициент трения 0,61.

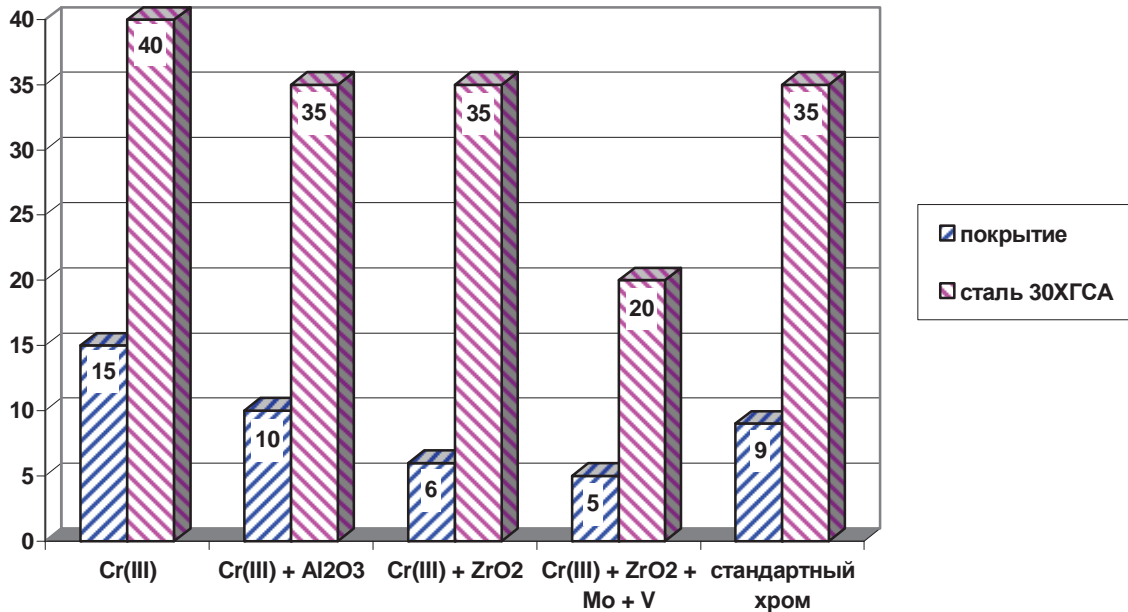


Рис.4. Износ хромовых покрытий и стали 30ХГСА, работающих в паре при сухом торцовом трении

В качестве графической интерпретации результатов испытаний на трение-износ на рис.4 приведены монограммы износа различных «трёхвалентных» хромовых покрытий в сравнении с износом стандартного хромового покрытия, а также износ контртела (стали 30ХГСА), работающего в паре с этими покрытиями.

Таким образом, по триботехническим характеристикам кластерное «трёхвалентное» хромовое покрытие имеет конкурентное преимущество перед традиционными хромовыми покрытиями, осаждёнными в стандартных электролитах.

Библиографический список

1. Электроосаждение толстых твердых хромовых покрытий из электролитов на основе трёхвалентного хрома [Текст] / О.Е. Азарко, В.В. Кузнецов, С.Р. Шахамайер [и

др.] // Гальванотехника и обработка поверхности, – 1997. -Т.5. -№4. - С. 26-27.

2. Богорад, Л.Я. Хромирование [Текст] / Л.Я. Богорад. – Л.: Машиностроение, 1984. - С. 8-21.

3. Ковенский, И.М. Металловедение покрытий [Текст] / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин - М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. - С. 44-53.

4. Салахова, Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошки как альтернатива хромированию из стандартных электролитов [Текст] / Р.К. Салахова // Изв. Самар. науч. центра РАН. Спец. выпуск. 2008: Т.1. - С. 77-82.

5. Лубнин, Е.Н. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоёв хрома, электроосаждённых из оксалатно-сульфатных растворов [Текст] / Е.Н. Лубнин, А.А. Едигарян, Ю.М. Полукаров // Защита металлов, 2000. - Т. 36, - №4. - С. 339-343.

WEAR RESISTANCE OF CHROMIUM COATINGS, FORMED IN TRIVALENT ELECTROLYTES AT PRESENCE OF NANOSIZED PARTICLES OF METAL OXIDES

© 2011 R. K. Salakhova, V. V. Semionychyev

Ulianovsk science & technology center branch of the federal state unitary enterprise
«All-russian institute of aviation materials »

Results of tribotesting "trivalent" chromium coatings with different microhardness in a dry mechanical friction are represented. The influence of metal oxides nanoparticles (Al_2O_3 , ZrO_2), salts of molybdenum & vanadium, added to the oxalate-sulfate electrolyte chromium on wear and friction properties of coatings are investigated.

«Trivalent» chrome plating, nanoparticles dopant, tribotechnical characteristics, microhardness.

Информация об авторах

Салахова Розалия Кабировна, начальник сектора Ульяновского научно-технологического центра филиала федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов». г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34. Тел.: 8 (8422) 52-04-98; +7 (906) 394-90-32. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: физическая химия, материаловедение, авиастроение.

Семёнычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории Ульяновского научно-технологического центра филиала федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов». г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34. Тел.: 8 (8422) 52-04-98; +7 (903) 339-17-52. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: физическая химия, материаловедение, авиастроение. Область научных интересов: технологии осаждения защитных и функциональных покрытий.

Salakhova Rozalia Kabirovna, chief of sector USTC branch FSUE «AIAM», Ulianovsk, Vracha Mikhailova str., 34. Tel. 8 (8422) 52-04-98; +7 (906) 394-90-32. E-mail: lab2viam@mail.ru
Area of research: physical chemistry, materiology, aircraft construction.

Semyonychyev Valentin Vladimirovich, candidate of technical science, chief of laboratory USTC branch FSUE «AIAM», Ulianovsk, Vracha Mikhailova str., 34. Tel. 8 (8422) 52-04-98; +7 (903) 339-17-52. E-mail: lab2viam@mail.ru Area of research: technology deposition of protective and functional coatings.