

- ганических соединений: Использование баз данных и искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005.
3. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография. М.: МИСиС, 1994.
 4. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Изд. 3-е. М.: Металлургия, 1990.
 5. Рисованный В.Д., Клочков Е.П., Пономаренко В.Б. Гафний в ядерной технике. Димитровград: ГНУ РФ НИИФР, 1993.
 6. Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995.
 7. Дуглас Д. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975.
 8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997.
 9. Бринза В.В., Бринза А.В. // Сталь. 2010. № 7. С. 66.
 10. Плюта В. Сравнительный многомерный анализ в экономических исследованиях: Методы таксонометрии и факторного анализа. М.: Статистика, 1980.

УДК 661.665

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ «НИКЕЛЬ–НАНОПОРОШОК ДИБОРИДА ХРОМА»

© 2013 г. И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, М.А. Терентьева, В.В. Руднева

Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк

Исследованы условия получения композиционного электрохимического покрытия (КЭП) на основе никеля с использованием в качестве упрочняющей фазы нанопорошка CrB_2 в стандартном электролите никелирования. Установлено, что максимальное насыщение никелевой матрицы при использовании наноборида хрома происходит при его концентрации в электролите $5\text{--}10\text{ кг/м}^3$, что в $8\text{--}12$ раз ниже, чем при добавке микропорошков CrB_2 . Микротвердость КЭП состава $\text{Ni-CrB}_{2(\text{нано})}$ при содержании в них упрочняющей фазы $0,59\text{--}0,65\%$ в $1,16\text{--}1,19$ раз выше, чем у покрытий $\text{Ni-CrB}_{2(\text{микро})}$, содержащих $2,47\text{--}2,86\%$ борида, и в $1,64\text{--}1,86$ раз выше, чем у никелевой матрицы. Оптимальными условиями осаждения КЭП являются: катодная плотность тока $1,0\text{ кА/м}^2$, концентрация наноборида в электролите $5\text{--}10\text{ кг/м}^3$, $\text{pH} = 5,0\pm 0,5$ и температура 323 К .

Ключевые слова: композиционные покрытия, никель, наноборид хрома, параметры электроосаждения, микротвердость.

The conditions for obtaining composite electrochemical coatings (CEC) have been investigated on the basis of nickel with the use of CrB_2 nanopowder as a hardening phase in standard nickel-plating electrolyte. It is established that the maximum saturation of the nickel matrix in using chromium nanoboride takes place when its concentration in the electrolyte is $5\text{--}10\text{ kg/m}^3$ that is $8\text{--}12$ times lower than in using micropowders. CEC microhardness of $\text{Ni-CrB}_{2(\text{nano})}$ composition with the content of $0,59\text{--}0,65\%$ hardening phase is $1,16\text{--}1,19$ times higher than that of $\text{Ni-CrB}_{2(\text{micro})}$ coatings containing $2,47\text{--}2,86\%$ boride and $1,64\text{--}1,86$ times higher than that of the nickel matrix. The optimum conditions of CEC deposition are cathodic current density of $1,0\text{ kA/m}^2$, nanoboride concentration of $5\text{--}10\text{ kg/m}^3$ in the electrolyte, $\text{pH } 5,0\text{--}5,5$, and temperature of 323 K .

Key words: composite coatings, nickel, chromium nanoboride, electrodeposition parameters, microhardness.

Ноздрин И.В. – канд. техн. наук, доцент, докторант кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии СибГИУ (654007, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42). Тел. (3843) 74-89-13. E-mail: kafcmet@sibsui.ru.

Галевский Г.В. – докт. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: kafcmet@sibsui.ru.

Терентьева М.А. – аспирант той же кафедры.

Руднева В.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии композиционных электрохимических покрытий (КЭП) кристаллизация металла (никеля, хрома, железа, меди и др.) осуществляется из электролитов-суспензий, содержащих упрочняющую фазу (вещество в порошкообразном состоянии), частицы которой внедряются в формирующуюся на поверхности изделия металлическую матрицу. Благодаря включению частиц в покрытие его эксплуатационные свойства повышаются, что позволяет с помощью КЭП успешно решать многие практические задачи по поверхностному упрочнению конструктивных деталей и инструментальной оснастки, а также восстановлению их быстроизнашивающихся частей.

При выборе упрочняющей фазы предпочтение отдается твердым износ- и окислостойким оксидам, карбидам, боридам, нитридам [1]. Для улучшения характеристик КЭП упрочняющую фазу целесообразно использовать в высокодисперсном состоянии [2, 3]. Это способствует формированию покрытий с однородной мелкозернистой структурой и высоким уровнем физико-механических свойств, расширяет технологические возможности процесса получения КЭП из-за незначительной седиментации в электролитах-суспензиях частиц упрочняющей фазы. Эти обстоятельства предопределяют стремление специалистов, работающих в области технологии КЭП, к использованию высокодисперсной упрочняющей фазы.

Целью настоящей работы является изучение особенностей электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля, содержащих в качестве упрочняющей фазы нанопорошок диборида хрома (CrB_2). Исследования условий формирования, структуры и свойств КЭП Ni-CrB_2 немногочисленны и ограничиваются работами [4, 5], в которых в качестве упрочняющих фаз использованы микропорошок диборида хрома ($\text{CrB}_{2(\text{микро})}$) с размером частиц 1–3 мкм [4] и нанопорошок ($\text{CrB}_{2(\text{нано})}$) с размером частиц 50–70 нм [5], причем работа [5] содержит лишь технологические результаты производственного опробования нанопорошка для решения конкретной прикладной задачи — упрочнения стереотипов высокой печати.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ CrB_2

Для модифицирования никелевой матрицы использовался нанопорошок диборида хрома, полу-

ченный синтезом из Cr-B -шихты в потоке азотно-водородной плазмы, содержащей 25 об.% H_2 , с начальной температурой 5400 К и закалкой при 2800 К. Кроме того, для сравнительного анализа применялся микропорошок CrB_2 , приготовленный магнито-термическим восстановлением трихлорида хрома. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм обоих образцов CrB_2 приведены на рис. 1, а их характеристики — в таблице. Можно видеть, что нанопорошок однофазен, в то время как в микропорошке

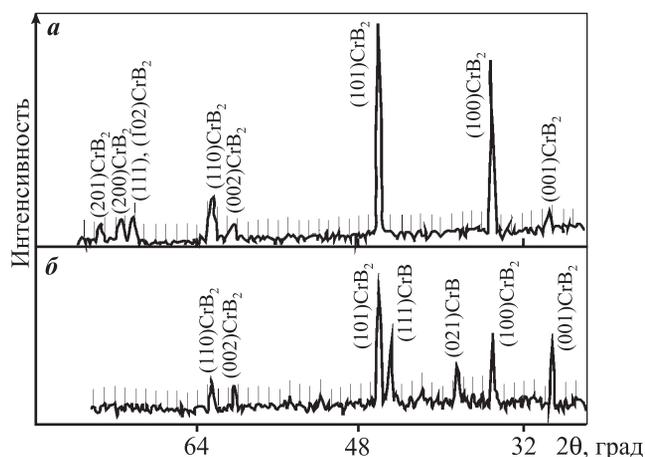


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм CrB_2 плазменного (а) и магнито-термического (б) методов синтеза

Основные характеристики нанопорошков диборида хрома

Характеристика	$\text{CrB}_{2(\text{нано})}$	$\text{CrB}_{2(\text{микро})}$
Химический состав основной фазы	CrB_2	CrB_2 , CrB
Содержание основной фазы, %	94,02	93,50*
Содержание примесей, %		
Cr(своб.)	1,65	2,30
B(своб.)	1,09	1,91
O	2,12	0,75
N	1,12	0,37
Mg	—	0,93
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	35000	800
Размер частиц, мкм	0,02–0,07	1–6
Форма частиц	Сферическая	Осколочная, неправильная
Коррозионная стойкость	Устойчивы в щелочных и слабокислых электролитах	

* В пересчете на CrB_2 .

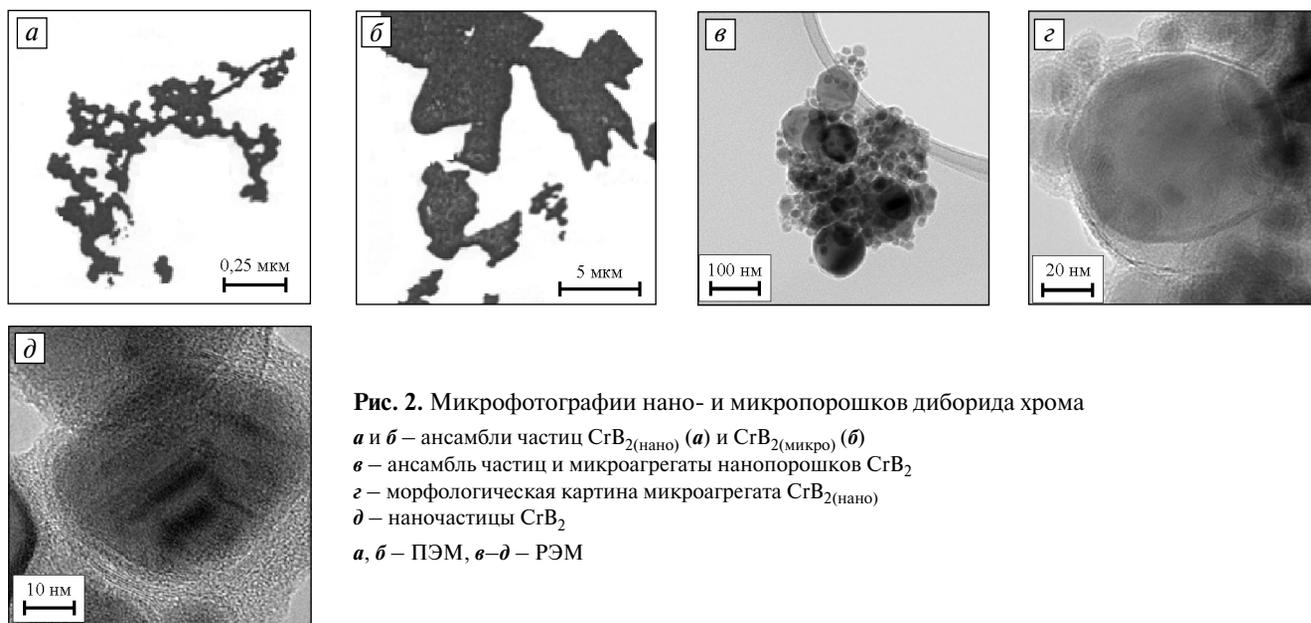


Рис. 2. Микрофотографии нано- и микропорошков диборида хрома

a и *б* – ансамбли частиц $\text{CrB}_{2(\text{нано})}$ (*a*) и $\text{CrB}_{2(\text{микро})}$ (*б*)
в – ансамбль частиц и микроагрегаты нанопорошков CrB_2
z – морфологическая картина микроагрегата $\text{CrB}_{2(\text{нано})}$
д – наночастицы CrB_2
a, б – ПЭМ, *в–д* – РЭМ

наряду с CrB_2 присутствует CrB . Оба образца содержат примеси, генетически связанные с технологией синтеза.

Микрофотографии порошков, полученные в лаборатории ЭТМ НИЦ КП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, представлены на рис. 2. Их анализ позволяет установить следующий основной размерный диапазон боридных частиц, соответствующий 20–70 нм для нанопорошка и 1–6 мкм для микропорошка. Наночастицы имеют по крайней мере двухслойную структуру, включающую боридное ядро и оболочку вокруг него, возможно из аморфных $\text{Cr}-\text{B}-\text{O}$ -содержащих соединений размером от 2 до 5 нм, и склонны к образованию микроагрегатов величиной до 150–180 нм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование параметров осаждения КЭП проводилось в стандартном электролите никелирования, содержащем, кг/м^3 : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 245, H_3BO_3 – 30, NaCl – 20, NaF – 6, при $\text{pH} = 5,0 \div 5,5$, $T = 323 \text{ K}$, катодной плотности тока $j_{\text{к}} = 0,1 \div 1,0 \text{ кА/м}^2$, концентрации порошка 1–50 кг/м^3 и непрерывном перемешивании электролита. Для приготовления электролита-суспензии к навеске бориды добавлялось немного чистого электролита, перемешивалось до полного смачивания порошка, количественно переносилось в электролизер и

разбавлялось до требуемой концентрации. Корректировка pH осуществлялась с помощью растворов NaOH или H_2SO_4 . Свежеприготовленный электролит прорабатывался в течение 2 ч при $j_{\text{к}} = 0,01 \div 0,02 \text{ кА/м}^2$.

В условиях лабораторных исследований осаждение покрытий проводилось в стеклянных термостатированных электролизерах емкостью 0,001 м^3 при перемешивании суспензии магнитной мешалкой. Скорость движения электролита составляла 0,25–0,75 м/с. В качестве катодов использовались стальные (Ст 3) образцы с площадью поверхности $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, обезжиренные мелом перед нанесением покрытий и декапированные в 10 %-ном растворе HCl . Анодами служили никелевые пластины размером 0,08×0,1 м, заключенные в чехлы из ткани типа «хлорин». Выход по току определялся весовым методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулонометра.

Содержание диборида хрома в композиционных покрытиях определялось также весовым методом после растворения покрытия в 10 %-ном растворе HNO_3 (ГОСТ 5744-94). Доля включения CrB_2 в матрицу рассчитывалась как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

Микротвердость покрытий измерялась на микротвердометре ПМТ-3 путем статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н и оценивалась на образцах толщиной 40 мкм по 5–6 измерениям диагонали отпечатка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КЭП И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовалось влияние катодной плотности тока и концентрации дихромата хрома в электролите на содержание второй фазы и микротвердость покрытий. Результаты экспериментов приведены на рис. 3. Можно видеть, что повышение величины j_k приводит к росту содержания наночастиц в покрытии.

Так, при концентрации дихромата хрома в электролите 5 кг/м^3 и $j_k = 0,1 \text{ кА/м}^2$ включение частиц CrB_2 в никелевую матрицу составляет $0,34 \%$, при $j_k = 0,5 \text{ кА/м}^2$ — $0,48 \%$ и при $j_k = 1,0 \text{ кА/м}^2$ — $0,62 \%$ (см. рис. 3, а). С ростом концентрации нанопорошка в суспензии до $5\text{--}10 \text{ кг/м}^3$ содержание частиц в КЭП также увеличивается, но в дальнейшем практически не меняется. В покрытиях с микропорошком ди-

борида хрома полное насыщение наблюдается лишь при его содержании в электролите $60\text{--}80 \text{ кг/м}^3$, а включение частиц $\text{CrB}_{2(\text{микро})}$ в матрицу достигает при этом $2,87 \%$.

В присутствии нанодисперсной фазы верхний предел рабочей плотности тока электролита составляет $1,0 \text{ кА/м}^2$, что выше, чем для получения никелевых покрытий в данном электролите ($0,5 \text{ кА/м}^2$). При $j_k > 1,0 \text{ кА/м}^2$ образуются покрытия темного цвета, хрупкие и шероховатые, легко отслаивающиеся от основы. Это объясняется увеличением значения pH в прикатодном слое, обусловленным выделением на катоде водорода и, как следствие этого, образованием и соосаждением с никелем его гидроксидов.

Как видно из рис. 3, б, микротвердость КЭП $\text{Ni-CrB}_{2(\text{нано})}$ определяется содержанием в нем наночастиц CrB_2 . Полученные при катодной плотности тока $0,1, 0,5$ и $1,0 \text{ кА/м}^2$ покрытия имеют соответственно микротвердость $2,86, 3,29$ и $4,44 \text{ ГПа}$, что в $1,41, 1,62$ и $2,19$ раза выше, чем для никелевой матрицы, полученной при $j_k = 0,5 \text{ кА/м}^2$. Такое увеличение твердости нельзя объяснить только наличием в КЭП наночастиц CrB_2 , тем более, что их содержание характеризуется весьма незначительной величиной. По-видимому, данный факт обусловлен эффектом дисперсионного упрочнения матрицы наноразмерными частицами, что косвенно подтверждается более низкими значениями микротвердости КЭП состава $\text{Ni-CrB}_{2(\text{микро})}$, несмотря на более высокое содержание в них борида (см. рис. 3, б).

Таким образом, представляется, что использование нанопорошка дихромата хрома для получения КЭП более целесообразно, чем микропорошков CrB_2 . Анализ полученных данных показывает, что введение наночастиц в электролит приводит к изменению таких технологических параметров электроосаждения, как допустимая катодная плотность тока и концентрация упрочняющей фазы в электролите.

Возрастание допустимой катодной плотности тока при введении в электролит второй фазы обусловлено, по-видимому, ускорением катодного процесса, связанным со стабилизацией значений pH в прикатодном слое, сдвигом потенциала выделения никеля в положительную сторону. Так, для исследуемого электролита никелирования установлен следующий характер изменения катодной плотности тока в зависимости от дисперсности наполнителя: $(\text{Ni}) 0,5 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (\text{Ni} + \text{CrB}_{2(\text{микро})}) 0,7 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (\text{Ni} + \text{CrB}_{2(\text{нано})}) 1,0 \text{ кА/м}^2$. Благодаря этому элек-

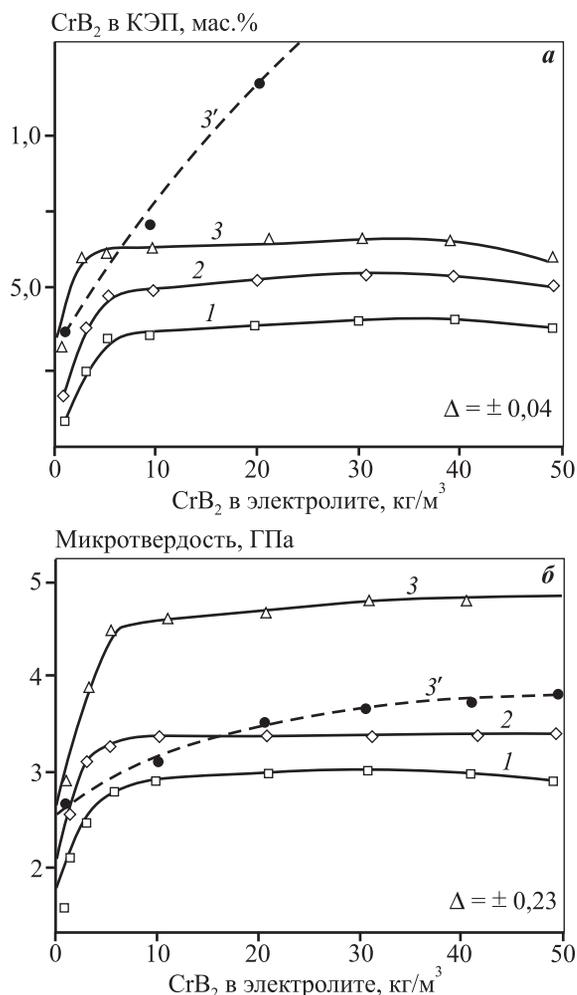


Рис. 3. Влияние условий электролиза на содержание второй фазы (а) и микротвердость покрытий (б)

$j_k = 0,1$ (1), $0,5$ (2) и $1,0$ (3) кА/м^2 для КЭП $\text{Ni-CrB}_{2(\text{нано})}$
 $j_k = 1,0$ (3') кА/м^2 для КЭП $\text{Ni-CrB}_{2(\text{микро})}$

тролит с нанопорошком более производителен, что делает его перспективным для получения композиционных покрытий, эксплуатируемых в условиях повышенного износа, и восстановления изношенных поверхностей.

В присутствии нанопорошка насыщение КЭП частицами происходит при меньшем их массовом содержании в покрытии и концентрации в электролите и не сопровождается снижением микротвердости. Подобное явление обусловлено значительным возрастанием числа наночастиц в единице объема и достижением в связи с этим дисперсионного упрочнения металлической матрицы. Наблюдаемое некоторое снижение количества упрочняющей фазы в КЭП с ростом концентрации порошков в электролите обусловлено развитием процессов коагуляции наночастиц.

Высокая микротвердость покрытий Ni—CrB_{2(нано)} при относительно низком содержании в них упрочняющей фазы обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м² обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация порошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери дихорида хрома за счет выноса электролита с деталями. Присутствие CrB₂ повышает производительность электролита за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока. Оптимальными условиями осаждения КЭП Ni—CrB_{2(нано)} являются: концентрация CrB₂ 5—10 кг/м³, $j_k = 0,9 \div 1,0$ кА/м² при $T = 323$ К, pH = 5,0÷5,5 и непрерывное перемешивание электролита. Выход никеля по току в этих условиях составляет 92—94 %.

ВЫВОДЫ

1. Максимальное насыщение никелевой матрицы КЭП при использовании нанопорошка дихорида хрома с удельной поверхностью 35000 м²/кг происходит при его концентрации в электролите 5—10 кг/м³, что в 8—12 раз меньше, чем при введении микropорошка CrB₂.

2. Микротвердость КЭП состава Ni—CrB_{2(нано)} при содержании в них упрочняющей фазы 0,59—0,65 % в 1,16—1,19 раз выше, чем у покрытий Ni—CrB_{2(микро)}, содержащих 2,47—2,86 % борида, и в 1,64—1,86 раз выше, чем у никелевой матрицы.

3. Оптимальными режимами осаждения КЭП являются: катодная плотность тока 1,0 кА/м², концентрация нанопорошка дихорида хрома в электролите 5—10 кг/м³, pH = 5,0÷5,5 и $T = 323$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990.
2. Долматов В.Ю. // Нанотехнологии — производству: Тр. Междунар. науч.-практ. конф. (Фрязино, 2006 г.). М.: Янус-К, 2006. С. 113.
3. Полях О.А., Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния. Т. 2. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для гальванотехники. М.: Флинта, 2007.
4. Гуслиенко Ю.А., Лучка М.В., Яненский В.Н., Хриенко А.Ф. // Порошковая металлургия. 1989. № 3. С. 54.
5. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Крутский Ю.Л. // Плазменные процессы в порошковой металлургии. Сб. науч. тр. М.: ИМХП АН СССР, 1987. С. 136.

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ И ЧИТАТЕЛИ !

Предлагаем вам подписаться на журнал «Известия вузов. Цветная металлургия». Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО «Роспечать» (индекс 70382) или объединенному каталогу АПР, т. 1 (индекс 38610), а также непосредственно в редакции. Стоимость подписки на II полугодие составляет 2700 руб.

Тел./факс: (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru