



На правах рукописи

Железнов Евгений Валерьевич

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ ХРОМОВОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ
ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ВЮРЦИТОПОДОБНОГО VN, TiN, WC И
ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Виталий Владимирович
профессор кафедры общей и неорганической химии
ФБГОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Фомичев Валерий Тарасович
профессор кафедры общей и неорганической химии
ФБГОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

кандидат химических наук
Дровосеков Андрей Борисович,
старший научный сотрудник лаборатории «Строение поверхностных слоёв» Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в __ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 413).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



В.Т. Новиков

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Электролитическое хромирование является одним из важнейших процессов в гальванотехнике и широко применяется в различных отраслях промышленности. Это связано с уникальными функциональными свойствами хромовых покрытий – высокой твердостью, износостойкостью и склонностью к пассивации, являющейся причиной их высокой коррозионной стойкости. По этой причине хромовые покрытия применяются в самых разных отраслях промышленности: от машино- и авиастроения до сантехники и производства инструментов, в том числе медицинских. В то же время, хорошо известно, что процесс хромирования является одним из наиболее сложных в гальванотехнике и обладает такими недостатками, как низкая рассеивающая способность и очень низкий выход по току металла.

В настоящее время представляет практический интерес усовершенствование электролитов хромирования путем использования различных режимов электролиза или введения частиц твердых фаз. Вопрос о возможности осаждения КЭП из электролитов хромирования на данный момент не решен до конца, что требует проведения дальнейших экспериментальных исследований. Сказанное и обусловило актуальность работы.

Цель работы

Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих повышенными функциональными свойствами, из стандартного электролита хромирования в присутствии частиц дисперсных фаз различной природы и размеров и определение возможности интенсификации процесса получения КЭП путем применения электрофоретического режима электролиза.

Для достижения поставленной цели работы следовало решить следующие задачи:

- выявить закономерности влияния присутствия частиц дисперсной фазы в стандартном электролите хромирования на поляризационные явления, протекающие при осаждении покрытий для выбора наиболее эффективных технологических режимов нанесения композиционных покрытий;
- определить химический состав и физико-механические свойства получаемых покрытий;
- наметить пути интенсификации процесса получения композиционных покрытий за счет применения электрофоретических режимов осаждения.

Научная новизна:

1. Показана возможность осаждения композиционных покрытий из стандартного электролита хромирования, включающих дисперсные частицы вюрцитоподобного BN, WC и TiN;

2. Впервые получены высоконаполненные (с содержанием дисперсной фазы более 3% масс) композиционные покрытия из стандартного электролита хромирования, содержащие частицы дисперсных фаз вюрцитоподобного BN, WC и TiN;

3. Впервые показана возможность управления составом композиционных покрытий путем применения электрофоретического режима осаждения.

Практическая значимость:

1. Разработаны условия электроосаждения композиционных хромовых покрытий из стандартного электролита хромирования, содержащих дисперсные фазы вюрцитоподобного BN, TiN, и WC и обладающих повышенными функциональными свойствами;

2. Приведены результаты физико-механических испытаний композиционных хромовых покрытий, полученных из стандартного электролита хромирования, содержащих дисперсные фазы вюрцитоподобного BN, TiN, WC и детонационных алмазов;

3. Предложен способ получения композиционных покрытий из стандартного электролита хромирования с высоким содержанием дисперсной фазы.

На защиту выносятся:

1. Состав электролитов и режимы нанесения композиционных хромовых покрытий;

2. Результаты седиментационного анализа, измерения потенциала седиментации, электропроводности и химического анализа использованных в работе дисперсных фаз;

3. Состав, микротвердость и морфология получаемых композиционных хромовых покрытий, в т.ч. полученных в электрофоретическом режиме, и их сравнение со свойствами покрытий, получаемых в стандартном электролите хромирования;

4. Результаты поляризационных измерений в электролитах для нанесения композиционных хромовых покрытий на основе Cr (VI);

5. Результаты трибологических испытаний композиционных хромовых покрытий, в т.ч. полученных в электрофоретическом режиме, и их сравнение со свойствами покрытий, получаемых в стандартном электролите хромирования;

6. Способ получения композиционных покрытий из электролитов на основе Cr (VI) с применением электрофоретического режима осаждения.

Личный вклад соискателя

Все экспериментальные исследования проведены автором лично, за исключением исследований методами инфракрасной и рентгенофотоэлектронной спектроскопии и измерений краевого угла смачивания методом неподвижной капли. Анализ и обсуждение результатов исследований, написание статей и тезисов докладов проведены автором совместно с научным руководителем д.х.н., профессором Кузнецовым В.В.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на 12-ой Международной конференции «Покрываются и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании» г. Москва, 2015 г., на Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование», г. Минск, 2016 г.

Публикации

Основные положения диссертации получили полное отражение в 4 публикациях, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 197 страницах и состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Результаты экспериментов и их обсуждение приведены в двух главах. Материал иллюстрирован 97 рисунками и 17 таблицами. Список использованной научной и патентной литературы включает 144 работы.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой части главы 1 («**Обзор научной и патентной литературы**») рассмотрены современные представления о механизме электроосаждения хрома из электролитов на основе хромового ангидрида, вопросы о структурных и фазовых изменениях в осадках металлического хрома и влиянии различных факторов на свойства получаемых осадков. Во второй части обобщены данные о механизме образования КЭП, влиянии различных факторов на эффективность соосаждения дисперсных частиц и приведены основные сведения о получении композиционных покрытий из электролитов на основе Cr (VI).

В главе 2 («**Методики экспериментов**») описаны экспериментальные установки и реактивы, использованные в работе, приготовление и анализ растворов электролитов, подготовка электродов для нанесения покрытий, методики вольтамперометрических измерений, определения выхода по току хрома и

содержания дисперсных фаз в покрытии, механических испытаний получаемых покрытий, исследований физико-химических свойств применяемых дисперсных фаз в среде электролита хромирования.

В Главе 3 («Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из растворов, содержащих соединения Cr(VI), в стационарных условиях») представлены результаты систематических экспериментальных исследований растворов для нанесения КЭП на основе стандартного электролита хромирования и свойств получаемых покрытий. Предложены объяснения наблюдаемых явлений.

Основным критерием при **выборе материалов частиц дисперсных фаз** являлась их химическая устойчивость в агрессивном растворе хромирования. Помимо этого, для получения КЭП были выбраны такие материалы частиц, собственная твёрдость которых выше, чем хромового покрытия. Основные характеристики использованных в работе дисперсных фаз приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики дисперсных фаз

Параметры	Показатель			
	BN вюрцитоподобный	Детонационные алмазы	WC	TiN
Тип кристаллической решетки	Гексагональная плотноупакованная	Кубическая	Гексагональная	Кубическая гранцентрированная
Размеры частиц в сухом состоянии, нм	500-2900	50-70	50-80	100-3000
Электропроводность, См/см	10^{-4} - 10^{-9}	10^{-3} - 10^{-12}	$5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
Микротвёрдость, кгс/мм ²	8000 (как у алмаза)	8000	2400	2050

Концентрация дисперсной фазы в электролите выбиралась на основе анализа зависимости микротвёрдости покрытий от содержания дисперсной фазы в электролите в диапазоне 0,01-10 г/л. Было установлено, что микротвёрдость приобретает постоянное значение при концентрации дисперсной фазы 5 г/л для исследованных материалов частиц и при дальнейшем увеличении содержания частиц практически не изменяется.

Исследования распределения размеров частиц в электролите показали, что в результате коагуляции рассмотренных дисперсных фаз в электролите хромирования наблюдаются только частицы микронного и субмикронного размеров. Результаты измерений представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Размеры частиц исследуемых дисперсных фаз в стандартном электролите хромирования

Показатель	BN	TiN	Детонационные алмазы	WC
Диаметр частиц эквивалентный, минимальный, мкм	2,40	1,24	0,60	0,46
Диаметр частиц эквивалентный, наиболее вероятный, мкм	6,04	2,08	0,94	0,76
Диаметр частиц эквивалентный, максимальный, мкм	40,58	10,86	12,63	9,16

Измерения потенциала седиментации частиц дисперсной фазы в электролите позволили определить их заряд. Наблюдалось отклонение потенциала нижнего электрода при седиментации частиц в положительную сторону, что свидетельствует о том, что их поверхность заряжена положительно. Величина отклонения потенциала нижнего электрода зависит от размера частиц и их природы.

Исследование химической устойчивости материалов дисперсных фаз в электролите после их извлечения из раствора (объёмная токовая нагрузка электролита более 36,8 кА·ч/л) показало, что окисление вюрцитоподобного нитрида бора и детонационных алмазов практически отсутствует. Для частиц TiN и WC характерно поверхностное окисление, подтверждаемое при глубине сканирования методом РФЭС (порядка 1 мкм). Исследование ИК-спектров размола этих частиц продемонстрировало наличие как окисленного, так и исходного состояния этих фаз.

Потенциодинамические поляризационные измерения показали, что характер влияния частиц дисперсной фазы на кинетику катодных реакций в электролите хромирования зависит от их размеров и электропроводности. Экспериментальные вольтамперные кривые приведены на Рисунках 1 и 2.

При добавлении частиц электропроводной дисперсной фазы субмикронных размеров происходит смещение потенциалов осаждения хрома в направлении менее отрицательных значений и возрастает значение тока, соответствующего пику активации электрода на катодном ходе потенциодинамической поляризационной кривой ($v = 250$ мВ/с). Смещение поляризационной кривой в область менее отрицательных потенциалов связано с увеличением истинной площади поверхности катода, возникающем при электрическом контакте дисперсных электропроводных частиц с поверхностью электрода, вследствие этого выход по току хрома снижается. В противоположность, присутствию неэлектропроводных частиц субмикронного размера потенциалы образования КЭП несколько смещаются в направлении более

отрицательных потенциалов в области осаждения металла, что может быть вызвано экранированием части активной поверхности катода частицами.

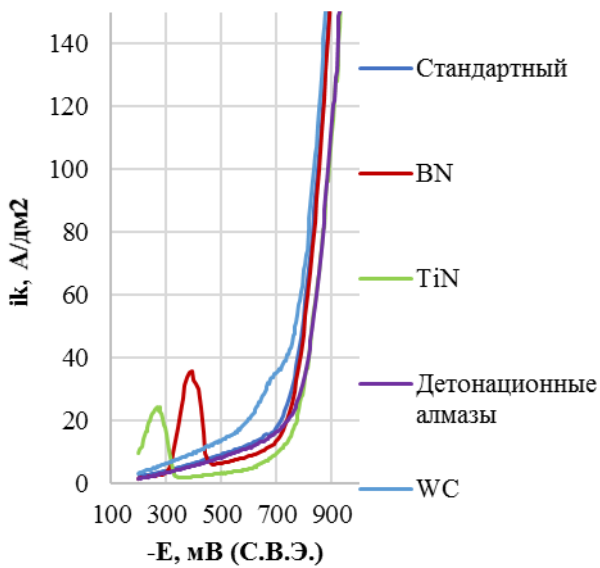


Рисунок 1. Потенциодинамические вольтамперные кривые (развертка потенциала в анодном направлении, 10 мВ/с).

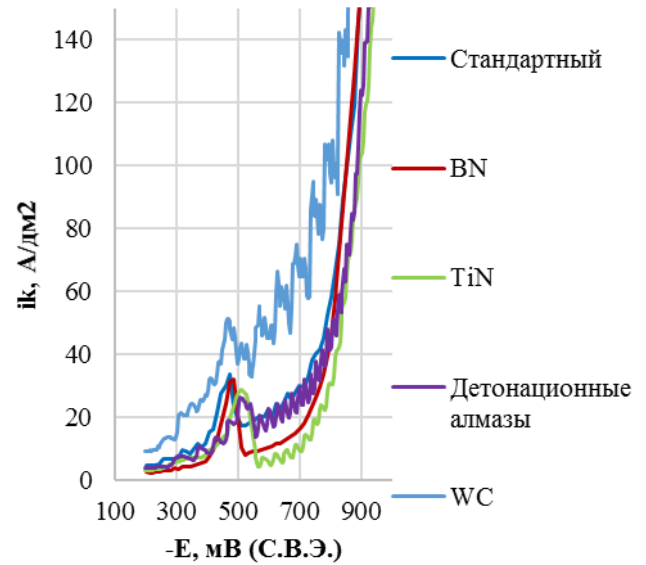


Рисунок 2. Потенциодинамические вольтамперные кривые (развертка потенциала в катодном направлении, 250 мВ/с).

Закономерности, полученные для более крупных частиц, отличаются от описанных выше. Для частиц микронных размеров, обладающих, как правило, сложной геометрической формой, важна возможность обеспечения электрического контакта такой частицы с поверхностью катода. При введении в раствор как частиц вюрцитоподобного нитрида бора (неэлектропроводных), так и частиц нитрида титана (электропроводных с поверхностным неэлектропроводным слоем) наблюдалось смещение экспериментальных вольтамперных кривых в область более отрицательных потенциалов. Поверхностное окисление фазы TiN с образованием неэлектропроводного слоя оксида титана препятствует возникновению надежного контакта. При этом электрохимические реакции на поверхности частиц TiN не происходят, а сама частица выступает лишь в качестве экрана, закрывающего часть рабочей поверхности катода. На потенциодинамических наблюдается торможение катодных реакций, происходящее в случае, когда часть рабочей поверхности экранирована. Однако, в отличие от субмикронных дисперсных фаз, данный эффект имеет место во всей рассматриваемой области потенциалов. По-видимому, крупные частицы в условиях интенсивного гидродинамического режима нарушают сплошность прикатодной плёнки, что снижает скорость электрокристаллизации

хрома и подводимое электричество в большей степени тратится на «регенерацию» самой плёнки.

Нарушение сплошности прикатодной плёнки подтверждается данными вольтамперометрических измерений. Как для вюрцитоподобного нитрида бора, так и нитрида титана наблюдается нехарактерный для стандартного электролита хромирования пик активации на анодном ходе потенциодинамических поляризационных кривых. Потенциалы, соответствующие максимуму пика активации, составляют $-0,4$ В и $-0,3$ В для вюрцитоподобного BN и TiN соответственно. Это свидетельствует о гидромеханическом воздействии крупных частиц дисперсной фазы на прикатодную плёнку, которое хорошо заметно в условиях, когда пленка имеет наименьшую толщину.

Измеренные в потенциостатических условиях зависимости силы тока, протекающего через систему, от времени электролиза (Рисунок 3) также свидетельствует в пользу экранирующего действия большинства типов частиц. Так, увеличение токов наблюдалось только в электролите, содержащем электропроводные частицы WC субмикронного размера, что связано с возрастанием истинной площади поверхности катода, тогда как во всех остальных случаях происходило снижение скорости электрохимической реакции.

Измерения выхода по току и содержания дисперсной фазы в покрытии показали, что введение всех типов частиц приводит к снижению выхода по току хрома (Рисунок 4). Наибольшее снижение ВТ хрома наблюдается в присутствии субмикронных частиц электропроводной фазы ввиду увеличения $S_{ист}$ при их контакте с катодом. Содержание WC в осадке достигает $3,5\%_{масс.}$

Включение неэлектропроводных частиц $BN_{вюрц}$ и детонационных алмазов в покрытие, по-видимому, обусловлено их присутствием в прикатодной пленке и механическим захватом растущим хромовым осадком. Массовое содержание таких частиц невелико и не превышает $0,6\%_{масс.}$ Присутствие в электролите крупных электропроводных частиц TiN из-за их поверхностного окисления оказывает похожее на неэлектропроводные частицы $BN_{вюрц}$ влияние. Однако, поскольку толщина слоя TiO_2 все же невелика по отношению к размерам самих частиц, возможны эффекты электрического пробоя оксидного слоя при их контакте с катодом. Вероятно, именно поэтому массовое содержание таких частиц в покрытии достигает 3% .

Исследование морфологии и микрохрупкости покрытий показало, что наличие субмикронных электропроводных частиц WC вызывает развитие морфологии и снижение трещиноватости, тогда как все остальные типы рассмотренных частиц вызывают сглаживание микрорельефа и увеличение

количества трещин. Микрохрупкость покрытия также оказывается выше для всех типов частиц кроме WC.

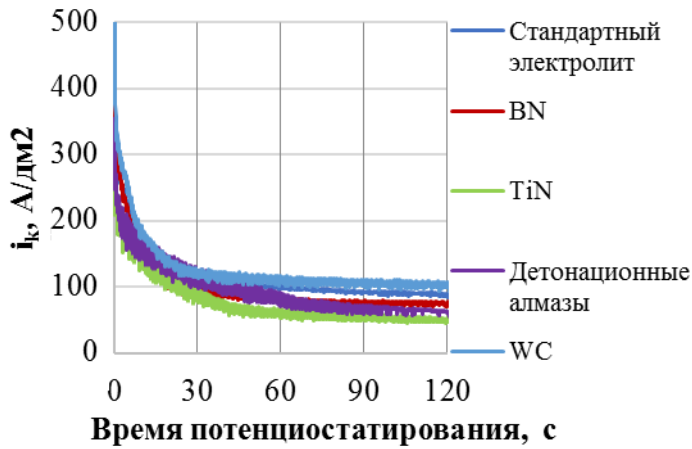


Рисунок 3. Потенциостатические вольтамперные кривые, полученные при $E = -0.835$ В.

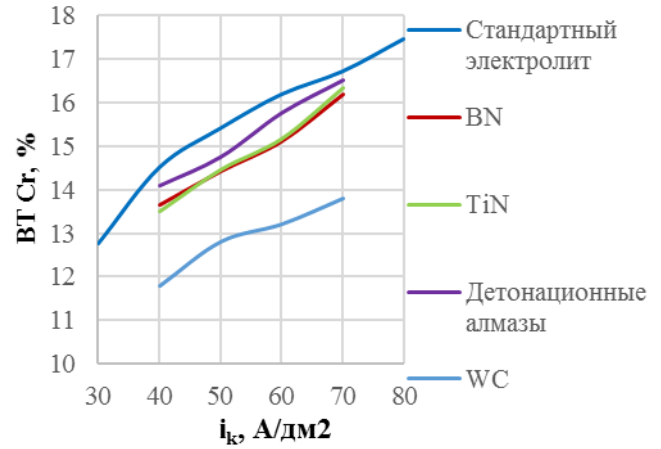


Рисунок 4. Влияние присутствия частиц дисперсных фаз на зависимость выхода по току хрома от плотности тока.

Измерения микротвердости получаемых покрытий показало, что введение частиц микронного размера значительно увеличивает этот показатель. В присутствии неэлектропроводной фазы BN наибольший прирост микротвердости наблюдается при максимальном содержании дисперсной фазы в покрытии, а для электропроводной (с поверхностным неэлектропроводным слоем) фазы TiN при плотности тока, соответствующей наибольшему содержанию частиц в покрытии, наблюдается наименьший прирост HV. В присутствии детонационных алмазов происходит увеличение микротвердости, однако в меньшей степени, чем в присутствии крупных частиц. Наличие электропроводной фазы WC приводит к снижению микротвердости покрытий более чем на 100 единиц во всём диапазоне исследованных плотностей тока. Результаты исследования микротвердости покрытий приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты измерения микротвердости получаемых покрытий.

Тип электролита	Микротвердость HV, при плотности тока, А/дм ²			
	40	50	60	70
Стандартный электролит	900	990	1060	1120
BN	1103	1235	1308	1368
TiN	1117	1168	1219	1343
Детонационные алмазы	1090	1100	1136	1215
WC	796	886	953	996

Результаты **испытаний на износостойкость**, проведённые на линейной машине сухого трения при невысокой нагрузке $0,45 \text{ Н/мм}^2$ приведены на Рисунке 5. Данная нагрузка была выбрана для определения скорости истирания покрытия при имитации условий работы пары трения палец-втулка, имеющих технологический зазор. В данных условиях все образцы показали меньшую удельную потерю массы покрытия по отношению к стандартному хромовому покрытию. Лучшие результаты получены для неэлектропроводных частиц – BN (в 3 раза) и детонационных алмазов (в 7,8 раз). Поверхность износа при данном испытании на всех образцах приобретала гладкий рельеф без видимых задиров.

При нагрузке $1,53 \text{ Н/мм}^2$, соответствующей по порядку величины условиям прессования порошковых материалов, наблюдалось активное истирание покрытий из стандартного электролита и покрытий, содержащих частицы субмикронного размера. При этом образцы, полученные из электролитов с частицами дисперсных фаз микронных размеров, показали увеличение износостойкости (BN – 1,71 раза и TiN – 1,26 раза). Результаты испытаний представлены на Рисунке 6.

Микрофотографии поверхности износа позволяют сделать вывод о том, что в данных условиях достигаются значения усилия сдвига мелких частиц, включенных в покрытие. При этом упрочняющая фаза может сама начинать выступать в качестве абразивного материала для покрытия. Для крупных частиц указанный эффект, вероятно ввиду геометрических причин, не достигается.

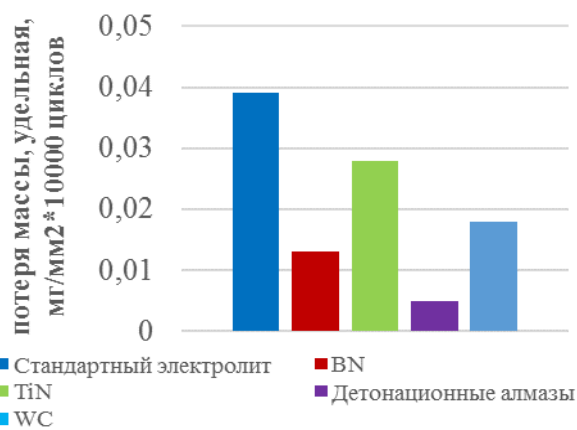


Рисунок 5. Результаты испытаний на износостойкость при нагрузке $0,45 \text{ Н/мм}^2$.

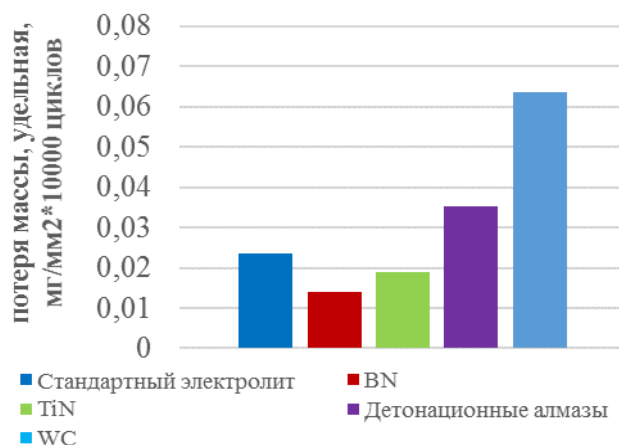


Рисунок 6. Результаты испытаний на износостойкость при нагрузке $1,53 \text{ Н/мм}^2$.

Результаты испытаний покрытий в условиях подачи смазывающих веществ показывают влияние как собственных физико-механических свойств покрытия, так и их морфологических особенностей. Согласно приведённым на Рисунке 7 экспериментальным данным, можно отметить увеличение износостойкости покрытий, полученных из электролитов с крупными частицами и покрытий с добавлением субмикронных частиц электропроводной фазы WC. Если в первом случае эффект

может достигаться за счет сглаживания микрорельефа поверхности и увеличения маслостойкости покрытия за счёт более развитой сетки трещин, то во втором случае речь может идти о повышении маслостойкости за счёт развития рельефа поверхности металлического осадка. КЭП с детонационными алмазами показывает меньшую износостойкость в данных условиях, чем покрытия из стандартного электролита. Это может быть также обусловлено срывом частиц с поверхности в ходе испытания, как это происходит при сухом истирании.

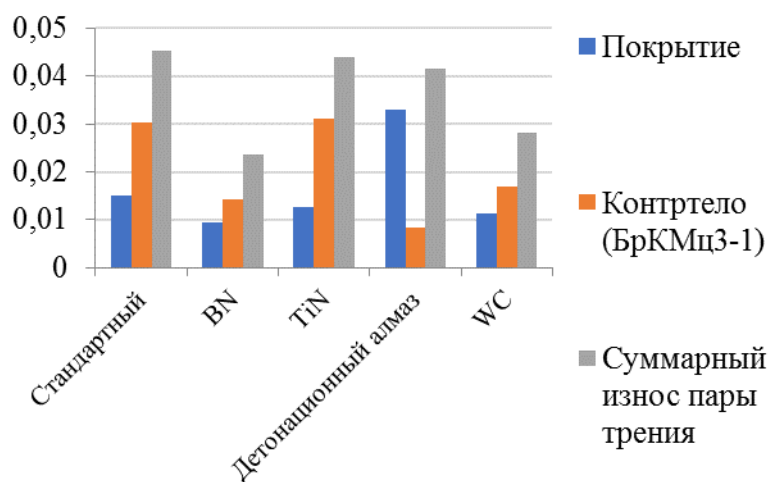


Рисунок 7. Результаты испытаний на износостойкость покрытий при нагрузке 1,53 Н/мм² в условиях подачи смазки

При этом интересно отметить, что низкое содержание BN в покрытии, по-видимому, приводит к снижению износа контртела. Наличие фазы TiN, содержание

которой в покрытии велико, напротив, вызывает даже некоторое увеличение износа контртела. Самые гладкие покрытия, получаемые при введении детонационных алмазов, показывают наименьшую потерю массы бронзового стержня (в 3,75 раза). Вероятно, это быть связано с вдавливанием при истирании в контртело частиц алмазов, что может объяснить ускоренный износ хромового покрытия. Невысокая скорость истирания контртела при контакте с КЭП Cr-WC помимо морфологических причин, также может быть обусловлена наименьшей из исследованных разностью микротвердостей сопряжённых материалов.

В Главе 4 («Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из растворов, содержащих соединения Cr(VI), в режиме электрофоретических импульсов») представлены результаты экспериментальных исследований возможности интенсификации процесса нанесения КЭП в стандартном электролите хромирования путём применения электрофоретических импульсных режимов осаждения. Приведены физико-механические свойства получаемых покрытий. Предложены объяснения наблюдаемых явлений.

Согласно современным представлениям о формировании композиционных покрытий, при рассмотрении процесса соосаждения дисперсных фаз при доставке частиц к поверхности катода учитываются гидродинамические и адсорбционные силы. Большинство авторов не рассматривает или отдаёт незначительную роль

электрофоретической составляющей в процессе переноса дисперсной фазы в приэлектродную область.

Принимая во внимание опыт электрофоретического нанесения лакокрасочных покрытий, можно предположить, что условия для активного массопереноса за счёт электрофореза в электролите хромирования можно создать при подъёме напряжения на ячейке до величин 50-80 В. При этом напряженность электрического поля с учётом межэлектродных расстояний, применяемых при хромировании, составит около 3000 В/м. Скорость электрофоретической миграции частицы размером 1 мкм при этом примет порядок 10^{-6} м/с, что уже сопоставимо со скоростью роста хромового осадка. Таким образом, если частица в момент импульса находится в прикатодной плёнке или в непосредственной близости, то при соответствующей длине импульса тока частица может достигнуть катодной поверхности и закрепиться быстро растущим осадком хрома. Помимо этого, значительное ускорение, сообщенное частице, может вызвать ее внедрение в материал электрода или покрытия. Таким образом можно ожидать получения композиционного покрытия с надежно сцепленной структурой.

Стоит обратить внимание, однако, на существенные ограничения, которые имеет такой подход. В первую очередь, надёжной адгезии можно не достигнуть из-за образования некачественного металлического осадка, так как для рассматриваемых условий применения электрофоретических импульсов плотность тока достигает значений 0,8-1,2 кА/дм². В данных условиях могут являться лимитирующими диффузионные ограничения по доставке разряжающихся ионов через приэлектродную плёнку. Более того, при определённой продолжительности катодного импульса возможен полный разряд плёнки, что приведёт к остановке процесса электроосаждения хрома. Одновременно с этим происходит активное выделение водорода, который может полностью изолировать поверхность электрода, образуя газовый мешок. В таком случае, поскольку напряжённость электрического поля велика, возможно образование микродуговых и дуговых разрядов на катоде. Данное явление наблюдается визуально даже при длине импульса 1 с и может вызывать эрозию материала основы. Для того, чтобы минимизировать негативное влияние на покрываемую деталь, импульс тока должен производиться только после того, как толщина хромового покрытия достигнет величины, обеспечивающей защиту материала основы и превысит размеры наибольшей фракции частиц дисперсной фазы. За счёт применения данного приёма будет происходить внедрение частиц в покрытие, а не материал основы.

Помимо этого, импульс катодного тока провоцирует значительное выделение Джоулева тепла, что приводит к локальному разогреву электролита. В случае электролитов хромирования на основе Cr (VI) это будет означать снижение

механических свойств получаемых покрытий за счёт формирования молочного осадка хрома. Поэтому процесс должен производиться при интенсивном перемешивании и объем электролита должен быть достаточным для поглощения выделяющейся тепловой энергии без значимого изменения температуры раствора.

По вышеуказанным причинам продолжительность импульса должна быть невелика и в ходе экспериментов не превышала 5 с.

Исследования микропрофиля и морфологии поверхности покрытий показали, что использование электрофоретических импульсов вызывает рост истинной площади поверхности катода. Результаты измерения микропрофиля поверхности приведены на Рисунке 8. Для покрытий из стандартного электролита в импульсном режиме характерна развитая крупнокристаллическая структура поверхности покрытия с единичными микротрещинами. В присутствии дисперсных фаз расширение профиля поверхности происходит в большей степени, что является логичным ввиду включения большого количества частиц в покрытие. С увеличением толщины слоя хрома после импульса шероховатость поверхности изменяется в зависимости от типа применяемых частиц. Результаты измерения микропрофиля поверхности покрытий с частицами приведены на Рисунке 9. Для неэлектропроводных частиц BN зависимость проходит через максимум при толщине слоя 1 мкм после импульса. Данный эффект можно объяснить вращением частиц в покрытие ввиду хорошей микрорассеивающей способности электролита хромирования. Однако при этом дальнейший рост осадка становится возможным только на электропроводных участках катода. Для таких покрытий характерна более мелкокристаллическая структура поверхности, чем для покрытий, полученных в импульсном режиме в стандартном электролите.

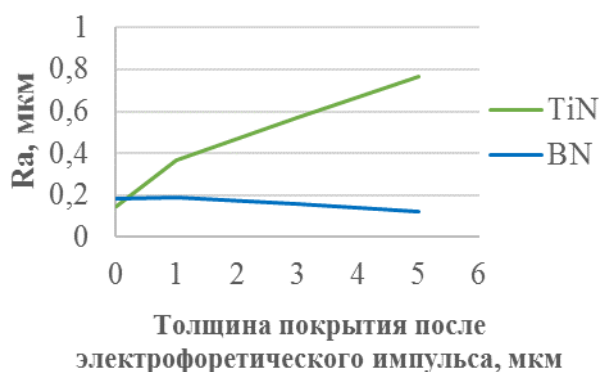


Рисунок 8. Изменение профиля поверхности в зависимости от длины импульса

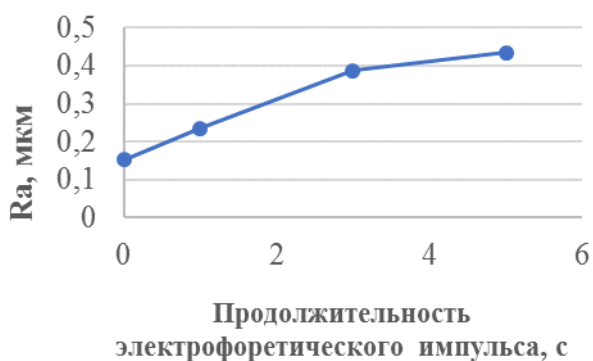


Рисунок 9. Изменение средней шероховатости поверхности от глубины зарастания частиц

Присутствие электропроводных частиц вызывает расширение микропрофиля поверхности, что напрямую может быть связано с их металлизацией. Также это указывает на то, что поверхностное окисление TiN не является препятствием для протекания на их поверхности электродных реакций в данных условиях. Для таких покрытий, полученных в импульсном режиме, характерно наличие на поверхности образцов металлизированных частиц, причем с увеличением продолжительности или количества импульсов количество частиц на поверхности покрытия даже визуально увеличивается.

Исследования влияния применения электрофоретического режима на состав получаемых покрытий продемонстрировали близкие к линейной зависимости содержания дисперсной фазы в покрытии от продолжительности импульсов как для неэлектропроводных, так и для электропроводных частиц. Однако, как и в случае со стационарным режимом нанесения, электропроводной фазы TiN в покрытии значительно больше. Результаты измерений состава покрытий представлены в Таблице 4. Зависимости содержания дисперсной фазы при изменении количества импульсов аналогичны зависимостям, получаемым при изменении продолжительности импульса для обоих типов частиц, однако количество импульсов оказывает большее влияние на содержание дисперсной фазы в покрытии.

Таблица 4. Зависимость содержания дисперсной фазы в покрытии от параметров импульсного режима.

Тип дисперсной фазы	Режим импульсного нанесения	Содержание дисперсной фазы в покрытии, % масс
BN	Без импульсов	0,47
	1 импульс, 1 секунда	0,62
	1 импульс, 2 секунды	1,08
	1 импульс, 3 секунды	1,3
	2 импульса, 2 секунды	1,5
	3 импульса, 2 секунды	1,77
TiN	Без импульсов	3,02
	1 импульс, 1 секунда	5,24
	1 импульс, 2 секунды	8
	1 импульс, 3 секунды	9,22
	2 импульса, 2 секунды	11,97
	3 импульса, 2 секунды	15,35

Микротвердость покрытий, полученных из стандартного электролита, по мере увеличения общего времени обработки образца в импульсном режиме снижается по зависимости, близкой к линейной. Для образцов, полученных в электролитах с

добавлением частиц, наблюдается максимум микротвердости, при наименьшем общем времени обработки в импульсном режиме. В этих условиях микротвердость покрытий, полученных в электролите с добавлением электропроводных частиц TiN, увеличивается на 3,4 % (1260 HV), а для КЭП с включением BN увеличение микротвердости достигает 25% (1635 HV) относительно покрытий, получаемых в стационарных режимах.

Износостойкость покрытий. Как показывают результаты эксперимента, приведённые на Рисунке 10, применение импульсного режима в стандартном электролите хромирования оказывает негативное влияние на износостойкость покрытий в режиме сухого трения, тем большее, чем больше общее время импульса. Наличие дисперсных фаз в электролите также приводит к снижению результатов по скорости истирания по отношению к покрытиям, полученным в стационарных режимах, однако наименьшая износостойкость достигается при наименьшем времени импульса, после чего происходит ее увеличение. Дисперсные частицы, включённые в покрытие, при их отрыве и попадании в зону трения могут вызывать ускоренный износ КЭП. Разница между результатами для двух типов дисперсных фаз может быть вызвана различной твердостью самих материалов частиц и морфологическими особенностями их зарастивания в покрытие.

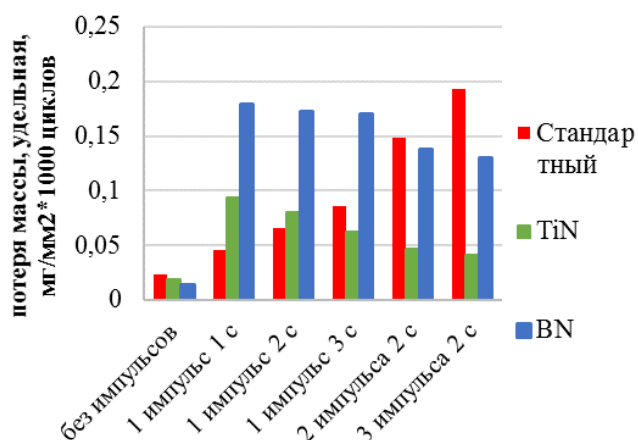


Рисунок 10. Результаты испытаний на износостойкость покрытий при нагрузке 1,53 Н/мм² в условиях сухого трения

Для покрытий с неэлектропроводной фазой BN, полученных в электрофоретическом режиме, в условиях смазки также наблюдается повышенный износ (Рисунок 11). Также высоким оказывается износ контртела. Однако в присутствии электропроводной дисперсной фазы TiN, напротив, износостойкость покрытия, полученного в условиях наибольшего времени импульса максимальна (8,2 раза). Данное явление может быть обусловлено лучшим сцеплением частиц с

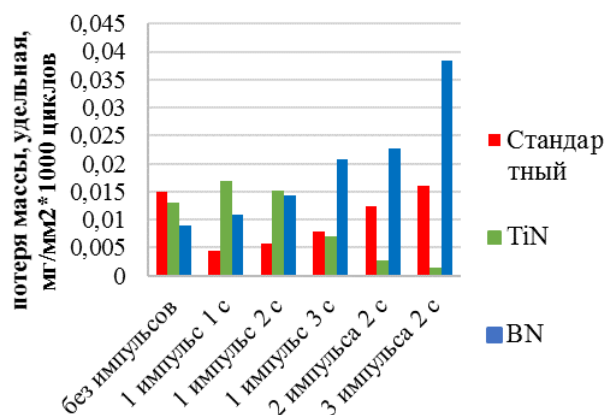


Рисунок 11. Результаты испытаний на износостойкость покрытий при нагрузке 1,53 Н/мм² в условиях подачи смазки

покрытием, которое обеспечивается их электропроводностью в данных условиях, большей маслостойкостью поверхности покрытия, получаемого в импульсном режиме, и небольшим различием в микротвердости хромовой матрицы и материала частиц.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия электроосаждения композиционных хромовых покрытий из стандартного электролита хромирования, содержащих дисперсные фазы вюрцитоподобного BN, TiN, и WC, и обладающих повышенными функциональными свойствами;

2. Массовое содержание частиц дисперсной фазы в покрытии, осажденном в стационарном режиме, максимально при плотности тока 60 А/дм^2 для всех исследованных КЭП. Наибольшее массовое содержание дисперсной фазы наблюдается в случае применения субмикронных электропроводных частиц WC – 3,5 % масс;

3. Дисперсные частицы в электролите оказывают воздействие на состояние приэлектродной пленки, что вызывает снижение выхода по току хрома и оказывает влияние на физико-механические свойства осадков. Степень воздействия зависит от электропроводности и размеров дисперсной фазы.

4. В электролите хромирования частицы вюрцитоподобного BN и детонационных алмазов оказываются устойчивыми, а фазы TiN и WC подвержены поверхностному окислению. Поверхность частиц исследованных дисперсных фаз гидрофильна, а знак заряда поверхности – положительный. Ввиду высокой ионной силы раствора происходит коагуляция частиц дисперсной фазы, что приводит к увеличению фактических размеров частиц.

5. Введение в электролит всех типов дисперсных фаз приводит к улучшению трибологических характеристик в условиях сухого трения и малых нагрузок ($0,45 \text{ Н/мм}^2$) для покрытий, получаемых в стационарном режиме. Максимальный эффект (3 раза) был получен для фазы BN_{вюрц}. В условиях высоких нагрузок использование дисперсных фаз субмикронного размера приводит к снижению износостойкости, а использование дисперсных фаз микронного размера – к ее увеличению (1,67 раз для BN). В условиях подачи смазки для покрытий с частицами дисперсных фаз микронного размера происходит наиболее существенное улучшение износостойкости (для BN_{вюрц} - в 1,6 раз увеличение износостойкости покрытия, в 1,92 раза уменьшение суммарной потери массы пары трения);

6. Применение электрофоретических импульсов позволяет значительно увеличить (до 15,3 %_{масс}) содержание включений дисперсных фаз в покрытии и осуществлять управление их количеством. Более эффективное влияние на количество

включений оказывает увеличение количества импульсов, чем увеличение их продолжительности. Микродуговые эффекты, возникающие при использовании продолжительных электрофоретических импульсов, приводят к снижению функциональных характеристик осадков. Для осаждения качественных покрытий необходимо минимизировать возможность проявления данных эффектов.

7. Применение катодных электрофоретических импульсов тока в электролитах с дисперсной фазой BN приводит к снижению, а дисперсной фазы TiN к значительному увеличению (в 8,2 раза) износостойкости покрытия в условиях высоких нагрузок и принудительной подачи смазки.

Список опубликованных по теме диссертации работ:

(статьи в журналах перечня ВАК)

1. Железнов Е.В., Смирнов К.Н., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из электролитов, содержащих частицы вюрцитоподобного нитрида бора // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23, № 2. – С. 34–37.

2. Железнов Е.В., Кузнецов В.В. Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами $\text{BN}_{\text{вюрц}}$ и WC , получаемые из электролитов на основе Cr (VI) // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2017. – Т. 25, № 1. – С. 34–40.

(тезисы докладов на международных конференциях)

3. Железнов Е.В., Смирнов К.Н., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение высокотвёрдых композиционных хромовых покрытий из электролитов, содержащих частицы вюрцитоподобного нитрида бора // Материалы международной научно-практической конференции Eхросоating-2015, Москва, 2015 г., С.37-38;

4. Железнов Е.В., Кузнецов В.В. Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами $\text{BN}_{\text{вюрц}}$ и WC , получаемые из электролитов на основе Cr (VI) // Материалы международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование», Минск, 2016 г., С.319-322;

Автор выносит благодарность своему научному руководителю д.х.н. Кузнецову В.В., д.х.н. Кудрявцеву В. Н. к.т.н. Смирнову К.Н., а также коллегам, учителям и всему коллективу кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь и поддержку в работе.