

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Физическая мезомеханика.
Материалы с многоуровневой иерархически
организованной структурой и интеллектуальные
производственные технологии»,**

посвященная 90-летию со дня рождения
основателя и первого директора ИФПМ СО РАН
академика Виктора Евгеньевича Панина

в рамках
**Международного междисциплинарного симпозиума
«Иерархические материалы: разработка и приложения
для новых технологий и надежных конструкций»**

**5–9 октября 2020 года
Томск, Россия**

Томск
Издательство ТГУ
2020

DOI: 10.17223/9785946219242/10

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ
НАНОРАЗМЕРНЫМИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ**

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

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Электрохимические хромовые покрытия достаточно широко используются для увеличения износостойкости деталей, защиты их от коррозии и др. Вместе с тем высокая токсичность реагентов, использующихся при электроосаждении хромовых покрытий, существенно ограничивает распространение указанной технологии. Перспективным способом снижения экологических издержек при получении хромовых покрытий, является уменьшение их рабочей толщины за счет повышения служебных характеристик покрытий их модифицированием ультрадисперсными частицами [1]. К числу подобных относятся ультрадисперсные алмазы (наноалмазы) детонационного синтеза с размером частиц 10–30 нм.

Исследование процесса многоуровневого структурообразования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе хрома из электролита, содержащего дисперсную фазу (ДФ) в виде наноалмазов, осуществлялось на основе изучения методом атомно-силовой микроскопии топографии и микрорельефа поверхности покрытия после его осаждения в сравнении с осаждением покрытия из стандартного электролита хромирования, не содержащего ДФ. При этом для исследований были выбраны два варианта наноалмазов: порошок химически очищенных ультрадисперсных алмазов УДА и шихта алмазосодержащая марки ША-А (ТУ РБ 1000561180.003-2003), полученные детонационным способом в НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Длительность электрохимического осаждения покрытий составляла 90, 600 и 3600 с. Топографии поверхности образцов, полученных из стандартного электролита и электролита с УДА, имеют схожую структуру. Характер роста покрытия в этих образцах смешанный и соответствует модели Странски-Крастанова, при котором первый слой в виде тонкой пленки, имеющей мелкодисперсную структуру с размером частиц ~ 50–70 нм, полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков покрытия. Подобному механизму структурообразования могут способствовать такие факторы, как дефекты поверхности, примеси в электролите, большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток материалов покрытия и подложки. При этом нижняя пленка характеризуется наличием «крупных» пор размером 200–370 нм, и в покрытии с наноалмазами пористость составляет 6–8%, а в «чистом» хроме она достигает уровня 10–12%. Размер микрокристаллитов в покрытиях из «чистого» хрома и хром–УДА составляет соответственно 50–80 нм и 30–40 нм. Пленка, осаждаемая из электролита хром–ША-А в течение 90 с, имеет островковый характер. В этом случае ее образование идет по механизму роста Вольмера-Вебера, условием реализации которого является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов. При этом на поверхности формируются шарообразные агломераты размером 500–630 нм, состоящие из микрокристаллитов размером 50–70 нм. Уменьшение размеров кристаллитов и увеличение числа зародышей на начальной стадии электрокристаллизации в покрытиях типа хром–УДА и хром–ША-А связано с тем, что при введении в электролит ультрадисперсных частиц УДА или ША-А происходит изменение электрического сопротивления в прикатодной области и величины катодной поляризации, что приводит к смещению потенциалов появления катодного тока.

Во всех рассмотренных случаях с увеличением длительности выдержки и ростом толщины пленки изменяется характер топографии, происходит заравнивание пор, уменьшение размера формируемых на поверхности кристаллитов, выравнивание рельефа. При этом хромовое покрытие отличается наибольшей общей пористостью (порядка

$P = 15\%$), имеющей характер сквозных пор размером 1,3–1,8 мкм. Пористость покрытия хром–УДА соответствует $P = 8–10\%$ при среднем размере пор 1,0–1,2 мкм, причем характер пористости отличается от хромового покрытия большей изолированностью пор. Пористость в покрытии хром–ША-А соответствует $P = 2–3\%$ и представляет собой равномерно распределенные по всему объему покрытия изолированные поры размером 0,3–0,6 мкм (рис. 1).

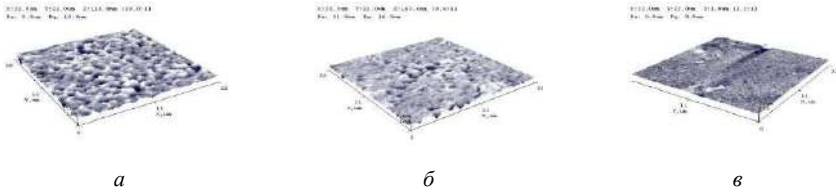


Рис. 1. 3D-изображение топографии электрохимических покрытий из хрома (а), хром–УДА (б) и хром–ША-А (в) при длительности осаждения 600 с

Исследовано структурное состояние, дюрометрические свойства и термическая стабильность хромовых покрытий, осажденных из стандартного раствора, а также из электролитов, содержащих различные концентрации углеродсодержащих наномодификаторов (УДА и ША-А). Показано, что добавление углеродсодержащих наномодификаторов в электролит осаждения не приводит к изменению основного фазового состава покрытия, но сопровождается существенным возрастанием микротвердости и величины физического уширения рентгеновских дифракционных линий от образцов электроосажденного хрома. В частности, микротвердость покрытий увеличивается от 810 HV 0,05 (исходный хром) до 1000–1050 HV 0,05 (20 г/л добавок УДА в электролит). Покрытие, полученное в электролите с добавками наномодификатора, характеризуется гладким микрорельефом. Существенное повышение твердости и возрастание физического уширения дифракционных линий от покрытий, модифицированных наночастицами, связано с уменьшением размеров кристаллитов хромового покрытия, формирующегося в условиях осаждения из электролита, содержащего частицы УДА и ША-А [1]. Результаты измерения микротвердости покрытий с различным содержанием алмазно-графитовых наночастиц в электролите осаждения после отжига при 670–970 К свидетельствуют о замедлении процессов разупрочнения модифицированных хромовых покрытий. При этом значения твердости отожженных хромовых покрытий, содержащих частицы наномодификаторов даже после отжига при 970 К, сохраняются на относительно высоком уровне 600–620 HV 0,05 (рис. 2).

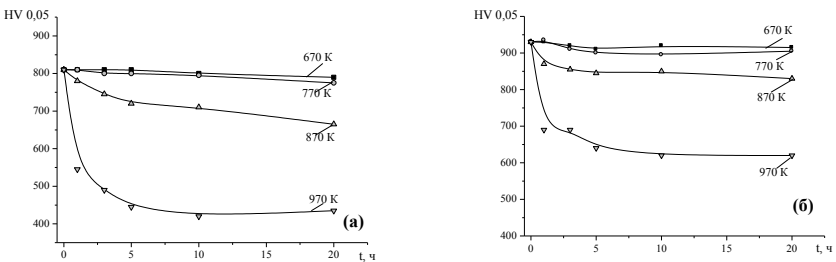


Рис. 2. Графики зависимости микротвердости хромовых покрытий от температуры и продолжительности отжига: а – хром; б – хром-ША-А (10 г/л)

Замедленная кинетика разупрочнения при отжиге хромовых покрытий, содержащих добавки алмазных и алмазно-графитовых наночастиц, обусловлена блокированием этими частицами процессов рекристаллизации ультрамелкозернистой структуры покрытий и отжига, содержащихся в них дефектов. Значения эффективного диаметра частиц для отожженного при 970 К хрома (20 ч) составляет $D \approx 50$ нм, а для хрома с алмазно-графитовыми добавками, значение D не превышает 30 нм. Оптимальное содержание алмазосодержащих наномодификаторов в электролит не превышает 10 г/л.

1. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус навука, 2011. – 527 с.