

УДК 621.791.3:669.248.8

А. В. Звягинцева, канд. техн. наук

Воронежский государственный технический университет, Россия

Тел./Факс: 89507501062; E-mail: zvygincevaav@mail.ru

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ В ПРИЛОЖЕНИЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Проведено сравнение технологических процессов получения хромовых покрытий никель-бор по экологическим характеристикам, технологическим параметрам (выходу по току, режимам электролиза, скорости осаждения, кроющей способности электролита, шероховатости поверхности), и по ряду физико-механических свойств (внутренним напряжениям, микротвердости, наводороживанию, термостойкости). Совокупность физико-механических характеристик показывает возможность использования композита Ni-B как альтернативного хромовому покрытию на ряде изделий приборостроения и машиностроения.

Ключевые слова: композит никель-бор, машиностроение, функциональные свойства, выход по току, режимы электролиза, скорость осаждения, кроющая способность электролита, шероховатость поверхности, физико-механические свойства (внутренние напряжения, микротвердость, наводороживание, термостойкость).

A. V. Zvyagintseva

FUNCTIONAL COMPOSITES IN MECHANICAL ENGINEERING APPLICATIONS

The comparison of technological processes for obtaining Nickel-boron chrome coatings by environmental characteristics, technological parameters (current output, electrolysis modes, deposition rate, electrolyte coverability, surface roughness), and a number of physical and mechanical properties (internal stresses, microhardness, hydrogenation, heat resistance). The combination of physical and mechanical characteristics shows the possibility of using Ni-B composite as an alternative to chrome coating on a number of instrument and mechanical engineering products.

Keywords: Nickel-boron composite, mechanical engineering, functional properties, current output, electrolysis modes, deposition rate, electrolyte coverability, surface roughness, physical and mechanical properties (internal stresses, microhardness, hydrogenation, heat resistance).

1. Введение

Одно из главных мест в гальваническом производстве традиционно принадлежит защитно-декоративному хромированию наиболее применяемого в технологиях машиностроительной области различного профиля. Первые сведения о получении электролитического хрома появились еще в 1905 году в работе [1]. Наиболее широко Cr(VI) применяется в качестве коррозионно-защитного хроматного слоя на оцинкованных стальных поверхностях. Например, в автомобильной промышленности в среднем используется от 4 до 8, а иногда даже свыше 10 г Cr(VI) на один автомобиль. Шестивалентный хром входит в состав коррозионностойких, защитных, конверсионных хроматных покрытий (пленок), которые наносят на детали транспортных средств, таких, как крепежные детали, кронштейны, скобы, рычаги, элементы сцепления, подвески, валы и другие технические приложения. Он может выделяться в ходе литья, плавления, факельной резки хромосодержащих сталей и из красителей (хроматы натрия и калия и бихроматы аммония и калия). Хроматы цинка и хрома являются канцерогенными веществами. Помимо канцерогенных свойств соединения Cr(VI) обладают очень высокой окислительной и коррозионной активностью. ПДК в воздухе рабочей зоны в пересчете на Cr(VI) составляет 0,03/0,01 мг/м³ [2].

В странах Европейского Союза (ЕС) уже действуют или принимаются новые Европейские экологические директивы. Кратко рассмотрим директивы, которые касаются ограничения вредных веществ:

1. Директива ЕС №2000/53/ЕС: *«Конец жизни транспортных средств»* (*«EndofLifeVehicle»*) направлена на ограничение использования четырех металлов: кадмия, свинца, ртути, шестивалентного хрома в машинах. Согласно Директиве ЕС №2000/53/ЕС допускается использование шестивалентного хрома только для защиты от коррозии и ограничивается его общее содержание на поверхности деталей – не более 2 г/автомобиль, для всех других целей использование шестивалентного хрома не допускается.

2. Директива 2002/95/ЕС: *«Ограничение вредных веществ»*. (*«Restriction of Hazardous Substance»*) направлена на ограничение вредных веществ в электрических и электронных устройствах. К ним отнесены: кадмий, ртуть, свинец, шестивалентный хром, PBB (полибромированные дифенилы), PBDE (эфир полибромированного дифенила). Согласно данной директиве, максимальная концентрация в совокупности ртути, свинца, шестивалентного хрома, PBB и PBDE в гомогенных материалах не должна превышать 0,1 масс. %. Учитывая сложный количественный учет соединений Cr(VI) на большом числе деталей, входящих в автомобиль, радикальной мерой по исключению шестивалентного хрома стал его полный запрет для конверсионных покрытий с 01.07.2007, что и было предусмотрено решением ЕС №2002/525/.

Кратко проведен анализ свойств основных электролитов хромирования, применяемых в РФ.

Для промышленного хромирования наиболее широко применяют электролиты с концентрацией хромового ангидрида (CrO_3) 250 г/л и небольшим количеством H_2SO_4 (в соотношении $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 100:1$). Такие электролиты получили название стандартных. Однако такой процесс является несовершенным по технологическим параметрам: на выделение металла расходуется всего 12–15 % электрической энергии, остальная часть – на побочные процессы (образование Cr(III) и выделение газообразного водорода). Скорость осаждения хрома мала, например, для получения износостойкого покрытия толщиной 100 мкм в «стандартном» электролите на постоянном токе продолжительность хромирования составляет в среднем 4–8 ч. Металл по поверхности изделия распределяется неравномерно. Существенным недостатком является также увеличение шероховатости по мере увеличения толщины покрытия. Поэтому, в силу указанных причин, многие детали подвергаются шлифованию, при котором снимается от 15 до 30 % толщины нанесенного слоя хрома.

Результаты проведенных экспериментов, а также опыт применения в промышленности позволяют сделать вывод: при хромировании в «стандартном» электролите при оптимальных режимах получения износостойких покрытий ($i_k = 50...70 \text{ А/дм}^2$, $t_{\text{эл-та}} = 50...55 \text{ }^\circ\text{C}$) вынос электролита, через вентиляцию составляет 200–220 мл с 1 м^2 хромируемой поверхности. В процессе хромирования значительные потери CrO_3 происходят вследствие уноса его с деталями и приспособлениями. Эти потери, в зависимости от толщины покрытия, могут составлять от 20 до 80 %. Пары хроматов, попадая в атмосферу, могут разноситься ветром на многие километры, нанося вред окружающей среде.

Из-за вступления в действие директив, ограничивающих применение шестивалентного хрома, сегодня наиболее остро встает проблема его замены. Было разработано большое количество вариантов для замены шестивалентного хрома, где основным направлением развития электроосаждения хромовых покрытий – использование состава

вов на основе трехвалентного хрома [3-5], и замена на сплавы или композиционные покрытия на основе хрома с набором свойств аналогичных хромовым покрытиям [7-12]. Проанализируем некоторые литературные источники последних годов.

В работе [3] рассмотрен механизм электроосаждения хрома из растворов метансульфонатов солей Cr(III). Влияние ПЭГ (полиэтиленгликоля) на процесс электроосаждения трехвалентного хрома показано в [4], а применение формальдегида в качестве лиганда для получения электролитического хрома из трехвалентных электролитов в [5]. Из большого числа публикаций, посвященных получению композитов на основе хрома, можно выделить покрытия на основе карбида хрома Cr-C из электролита на основе Cr(III), содержащему муравьиную кислоту [6]. Данный состав позволяет получать аморфную структуру, содержащую Cr, Cr₂O₃ и различные соединения Cr-C с содержанием углерода, равномерно распределенного по образцу. Далее можно отметить, композиты Cr-C/Si₃N₄, полученные электроосаждением из трехвалентных электролитов хромирования [7], содержащих суспендированные наночастицы Si₃N₄. Согласно данным работы [7] композит Cr-C-Si₃N₄ имеет лучшие механические характеристики, чем покрытие Cr-C. Частицы Si₃N₄ могут значительно повысить твердость композитного покрытия, а сопротивление износу значительно улучшается за счет добавления частиц Si₃N₄.

В работе [8] исследована износостойкость и коррозионная стойкость покрытий на основе ниобия-хрома на AlSiD₂, полученных из электролита на основе трехвалентного хрома, названный TCP. TCP – это растворы электролита на основе трехвалентного хрома, которые работают при комнатной температуре, и по экологическим нормативам удовлетворяют директивам ЕЭС. Согласно литературным данным, из этих растворов, по сравнению с другими «трехвалентными» хроматными электролитами, получают более твердые и плотные пленки покрытия, а по коррозионной стойкости - сопоставимые с пленками, содержащими шестивалентный хром. Однако применение данных составов на территории РФ проблематично, вследствие их ноу-хау.

В заключение краткого обзора работ российских исследователей необходимо отметить Cr-C-W сплав [9], полученный электроосаждением из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III), и, по технологии китайских исследователей, - методом искрового спекания [10].

Таким образом, можно отметить основную тенденцию - замена хрома (VI), в основном, на электролиты с применением активных комплексов Cr(III), содержащих органические лиганды, или композиционные покрытия на основе хрома, имеющие либо недоступный, либо сложный, в технологическом осуществлении, состав электролита. Поэтому поиск альтернативных покрытий продолжается.

В рассматриваемой статье предлагается композиты на основе никеля, легированные бором до 1,5 мас. % в качестве альтернативы хромовым покрытиям [11-13].

Наибольшее количество публикаций, связанных с разработкой составов, режимов электроосаждения и поиска борсодержащих восстановителей приходится на 1980-1995 годы, в данной статье пропустим обзор литературных данных по составам электролитов для получения композитов Ni-B и их свойствам для различных отраслей промышленности. Единственную особенность хотелось бы отметить. Из анализа литературных источников можно отметить тенденцию в дифференциальном подборе электролитов для получения покрытий Ni-B в зависимости от свойств, требуемых в различных областях промышленности. Учитывая избирательность свойств покрытий и требования экологии при их получении, будущее по дальнейшей разработке электролитов для нанесения покрытий принадлежит электрохимическому способу получения из более

простых по составу электролитов с использованием нетоксичных, устойчивых борсоединений. Наибольший интерес представляет сульфаматный электролит никелирования, так как, согласно литературным данным, полученные из него осадки характеризуются относительно меньшим содержанием водорода, большей пластичностью и меньшими внутренними напряжениями [14, 15].

Поэтому, для разработки электролита, обеспечивающего получение функционального композита Ni-B, обладающего оптимальной твердостью, износостойкостью, равномерным распределением по толщине для машиностроительного направления, в качестве базового выбран сульфаматный электролит никелирования. Приоритет по исследованию процесса электроосаждения сплава никель-бор из сульфаматных электролитов с добавкой декагидробората натрия принадлежит авторам работы [16].

Итак, в зависимости от применяемых составов, режимов электролиза, природы борсодержащего восстановителя можно получить различные по содержанию бора в образцах и, соответственно, - свойства композитов никель-бор. Данная система оказалась уникальной и гибкой по причинам:

1. Варьируя содержанием бора в композите, можно изменять функциональные свойства и использовать: в радиоэлектронной промышленности и приборостроении; машиностроении и энергетике.

2. Контроль всех компонентов в составе композита никель-бор и их корректировки.

3. Влияния бора, концентрации до 1 мас. % (в пересчете на атомарный бор 5 ат. %), на уменьшение содержания водорода в никелевых образцах [17, 18], что, в сравнении с чистым никелем, важно для получения хорошей адгезии и меньшей хрупкости.

4. В результате проведенных исследований, связанных с возможностью получения толстослойных образцов, получены образцы до 200 мкм [19], обладающие набором таких улучшенных свойств, как твердость, износостойкость, что открывает перспективы использования композитов никель-бор для восстановления изношенного слоя деталей, взамен электролитического хрома, в машиностроении различной ведомственной принадлежности. Исследований по данной проблеме недостаточно, поэтому работу в данном направлении необходимо продолжить.

Основная стратегия проведенной нами работы - продолжение исследования возможности применения гальванического композита Ni-B взамен электролитического хрома, используемого в машиностроительном оборудовании. В данной работе решались конкретные задачи: Сравнительный анализ наиболее важных характеристик покрытий хромом и композитом никель-бор на подложку Ст-3, одного из конструкционных материалов вала в двигателях внутреннего сгорания.

2. Методика эксперимента

В качестве основы под композит никель-бор использовали Ст-3, применяемые в машиностроительной промышленности, а также медь, железоникелевые сплавы 42НА.

Твердость по методу Виккерса определяли с помощью прибора ПМТ-3 (при нагрузке 100 гр.), толщина слоя 16 мкм по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Значение твердости по методу Виккерса вычисляли по формуле (ГПа, в единицах твердости):

$$Hv = 18,54 \cdot P/d^2, \quad (1)$$

где H_v – твердость по Виккерсу, ГПа; P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, гр.; d – значение длины диагонали отпечатка алмазной пирамиды, мкм; 18,54 – коэффициент определяется конструктивными особенностями прибора.

При толщине слоя более 16 мкм, применяли методику определения твердости по Роквеллу (H_{HRA}) по ГОСТ 9013-59 (ИСО 6508-86). Нагрузка 250 гр.; Время нагружения (разгрузки) 2-8 с. Пределы измерения твердости по Роквеллу: шкала А (HRA) 70...85 единиц (твёрдые сплавы, изделия с высокой поверхностной твердостью).

Адгезию определяли по ГОСТ 9.302–88. Внутренние напряжения определяли методом гибкого катода по ГОСТ 9.302-88 (приложение 10). Шероховатость измеряли на профилометре типа А 11 модель 283 при скорости движения датчика 0,25 мм/с и пределе измерения 0,1 мкм. Разность между средними значениями шероховатости покрытия и подложки определяли, как:

$$\Delta R_{a,cr} = R_{a,cr, \text{ покрытия}} - R_{a,cr, \text{ подложка}} \quad (2)$$

Статистическая обработка значений шероховатости полированной подложки до 14 класса Ст-3 дала величину $R_{a,cr, \text{ подложки}} = 0,036$ мкм.

Содержание водорода определялось методом вакуумной экстракции (содержание H_2 на 100 г покрытия). При этом образец помещался в кварцевую камеру в которой создавался вакуум 10^{-5} мм. рт. ст., затем нагревался до температуры 500 °С и по разности давлений до и после нагрева вычислялся объем водорода по формуле:

$$V_{H_2} = 205 \cdot \Delta P / m, \text{ см}^3 / 100 \text{ г} \quad (3)$$

где ΔP - разность давлений, мм.рт.ст.; m - масса образца, г; коэффициент 205 определен конструктивной особенностью установки.

Кроющую способность электролита по металлу определяли в электролитической ячейке с плоским анодом и с катодом, согнутым под прямым углом. Поверхность катода, которая занята покрытием (в %), характеризует кроющую способность электролита по металлу.

Внутренние напряжения σ , МПа, определяли методом гибкого катода по ГОСТ 9.302-88 (ИСО 1463-82, ИСО 2064-80, ИСО 2106-82).

3. Сравнительный анализ свойств хромовых покрытий и композитов никель-бор

Определим возможности применения композитов Ni-B, как альтернативных покрытию Cr(VI), по следующим параметрам: экологические характеристики, технологические показатели и некоторые физико-механические свойства (на полноту сравнения характеристик автор в статье не претендует). В таблице 1 показаны сравнительные характеристики хромовых покрытий и никель-бор композитов.

В таблице 1 приведены характеристики хромовых покрытий, которые получены из разбавленного электролита хромирования с концентрацией хромового ангидрида (CrO_3 – 100-150 г/л, H_2SO_4 - 1,0-1,5 г/л) и содержащий органические компоненты (г/л): кристаллический фиолетовый (КФ) – 1,0-1,5 и полиметилен- β -нафталинсульфонат натрия (ПМНС) - $4 \cdot 10^{-4}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ [20].

Таблица 1 - Сравнительные характеристики хромовых покрытий и альтернативных композитов никель – бор

№ п/п	Наименование характеристики	Хромовые (блестящие) покрытия	Композит никель - бор
Качественные показатели технологии получения			
1.	Экологическая безопасность	ПДК в воздухе рабочей зоны в пересчете на Cr(VI) составляет 0,03/0,01 мг/м ³ .	ПДК в воздухе рабочей зоны в пересчете на Ni(II) в виде гидрозоля оставляет 0,005 мг/м ³ .
2.	Энергопотребление на единицу поверхности	Повышенное	Экономичное (в 100 раз ниже)
Количественные показатели технологии получения			
Технологические параметры:			
3.	Плотность катодного тока i_k , А/дм ²	60-70	2-3
	Температура электролита, °С	55-57	40-50
	pH	<2	3,5-4,5
	Выход по току, %	до 20 - 22	~96
4.	Скорость осаждения, мкм/мин	~0,2	при $i_k = 2$ А/дм ² равна
5.	Продолжительность электролиза для получения толщины слоя 16 мкм, мин	80	40
6.	Максимальный разброс толщины (шероховатость), ΔRa , ср, мкм	0,02	0,01
7.	Допустимая толщина покрытия без шлифования, мкм	4-22	до 500 без шлифования
8.	Кроющая способность на стали Ст-3, %	~90	100
Физико-механические свойства:			
9.	Микротвёрдость покрытия HV, ГПа (по Виккерсу)	7-10	6-8
	Содержание водорода в образце V_{H_2} , см ³ /100г	550 - 650	~60-80
	Внутренние напряжения σ , МПа	570 - 590	80- 150

Данный состав электролита позволяет повысить выход по току хрома в среднем до 20-22 % по сравнению со стандартным электролитом (CrO₃- 250 г/л, H₂SO₄- 2,5 г/л), выход по току хрома всего 12-15%, остальная часть энергии идет на побочные процессы (образование Cr(III) и выделение газообразного водорода). Анализ данных, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод о том, что композит Ni-B по технологическим, экологическим, экономическим и физико-механическим параметрам не уступает Cr-покрытиям, но в ряде случаев и превосходит их.

Рассмотрим более подробно приведенные в табл. 1 показатели.

1. Экологические характеристики.

Электроосаждение покрытий Ni-B проводят в сульфатном электролите никелирования, компоненты которого не относятся к промышленным ядам, в отличие от основного компонента электролита хромирования CrO₃, который согласно директиве ЕС №2000/53/ЕС направлена на ограничение использования четырех металлов: кадмия, свинца, ртути, в том числе и Cr(VI) в машиностроении.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) борсодержащей добавки класса «полиэдрические бораты», согласно ТУ 6-02-1-513-86 составляет 2 мг/м³ для воздуха рабочей зоны, что соответствует требованиям экологической безопасности технологических процессов получения композитов Ni-B.

При одинаковой толщине расход электроэнергии на единицу поверхности Ni-B – композита примерно в 100 раз меньше, чем при осаждении электролитического Cr, что свидетельствует об экономической целесообразности широкого применения покрытий композитом Ni-B.

2. Технологические параметры.

Сравнительный анализ режимов электроосаждения композитов Ni-B из сульфатного электролита никелирования и Cr из разбавленного электролита хромирования позволяет сделать вывод о том, что электроосаждение композитов Ni-B протекает в более «мягких» режимах электролиза, чем Cr. Процесс электроосаждения композитов Ni-B отличается от процесса нанесения хрома стабильностью в работе в менее кислых электролитах, при pH = 3,5–5,0, и меньшим температурным диапазоном и плотностями катодного тока, а соответственно большей технологичностью процесса и более низкой агрессивностью к гальваническому оборудованию.

Оптимальные режимы электролиза: $i_k = 0,5-4 \text{ А/дм}^2$; $t_{\text{эл-га}} = 30... 50 \text{ }^\circ\text{C}$; pH = 3,5... 5,0, выход по току композита Ni-B составляет 96-98 %. Достаточно высокая скорость осаждения, например, при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ равна 0,4 мкм/мин, продолжительность электролиза для получения необходимой толщины 16 мкм составляет 40 минут.

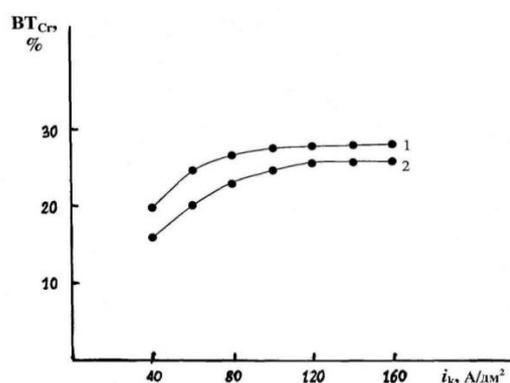


Рисунок 1, а. Зависимость выхода хрома по току от плотности катодного тока при $\tau_{\text{эл-за}} = 5 \text{ мин}$, $t_{\text{эл-га}} = 57 \text{ }^\circ\text{C}$. 1 - импульсный режим с остаточным током 2 А; 2 - стационарный режим. Состав электролит (г/л): CrO₃ - 150; H₂SO₄ - 1,5; КФ - 1,5; ПМНС - $6 \cdot 10^{-3}$

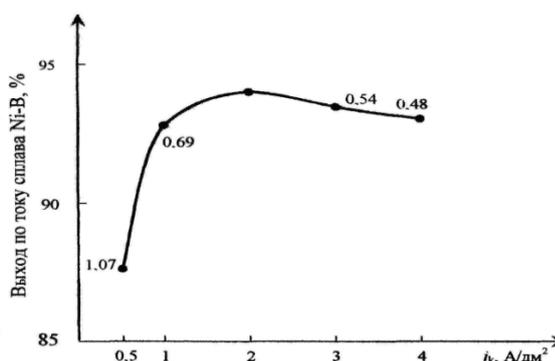


Рисунок 1, б. Зависимость выхода по току композита Ni-B от i_k . Режимы электролиза: $\tau_{\text{эл-за}} = 20 \text{ мин.}$; $C_{\text{добавки}} = 0,054 \text{ г/л}$; pH = 4,0; $t_{\text{эл-га}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Цифрами указано содержание бора в композите Ni-B в масс. %

Скорость осаждения из стандартного электролита хромирования $v_{осад}$ $\sim 0,1$ мкм/мин, время электролиза для получения толщины, например, 16 мкм составляет 160 мин, а скорость из разбавленного электролита хромирования $v_{осад}$ $\sim 0,2$ мкм/мин (увеличивается в ~ 2 раза), время электролиза для получения толщины 16 мкм составляет 80 мин.

Для сравнения представлены зависимости выхода по току хрома [11] и композита Ni-B на рис. 1а, б. Анализ кривых (рис. 1 а, б) показывает, что зависимость выхода по току (ВТ) Cr имеет монотонно возрастающий характер, зависимость ВТ композита Ni-B неявно выраженный максимум, рисунок приведен для лучшей наглядности.

Сравнение кроющей способности электролитов никелирования и хромирования по металлу свидетельствует о преимуществе процесса никелирования. Кроющая способность электролита никелирования для получения композит никель-бор составляет 100 %. Для всех типов изучаемых подложек (сталь Ст-3, медь, железоникелевые сплавы 42НН). Графическое представление кроющей способности электролита никелирования по металлу дано на рис. 2а, для сравнения показано распределение покрытия хромом из разбавленного электролита хромировании состава (г/л): CrO₃ - 150; H₂SO₄ - 1,5; КФ - 1,5; ПМНС - $6 \cdot 10^{-3}$, рис. 2б.

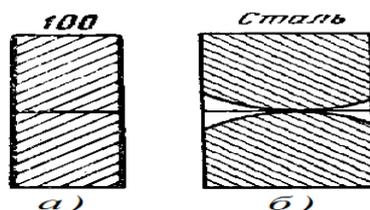


Рисунок 2. Графическое изображение кроющей способности электролитов никелирования для получения композита Ni-B (а) и разбавленного электролита хромирования (б)

Результаты по определению толщины покрытия композита показали, что максимальный разброс толщины композита Ni-B составляет не более 1,5 мкм (для толщины 16 мкм), а для хромовых покрытий разброс по толщине может составлять от 5 до 30 мкм [21], в данном конкретном электролите хромирования максимальный разброс толщины может составлять до 6-7 мкм.

Композиты Ni-B, по сравнению с Cr покрытиями, характеризуется мелкокристаллической структурой и более ровным рельефом поверхности (коэффициент выравнивания профиля поверхности композита Ni-B составляет 2,18). Коэффициент выравнивания профиля поверхности композита Ni-B рассчитывался по отношению к Ni: $\Delta Ra, cpNi = 0,024$ мкм и $\Delta Ra, cpNi+0,54 B = 0,011$ мкм:

$$K = \Delta Ra, cpNi / \Delta Ra, cpNi+0,54 B = 0,024 / 0,011 = 2,18.$$

Шероховатость покрытий композитами Ni-B с увеличением толщины от 2 до 16 мкм изменяется незначительно, в отличие от хромовых покрытий. Сравнительные характеристики шероховатости поверхности для Cr покрытий и композитов Ni-B в зависимости от плотности катодного тока представлены на рис. 3.

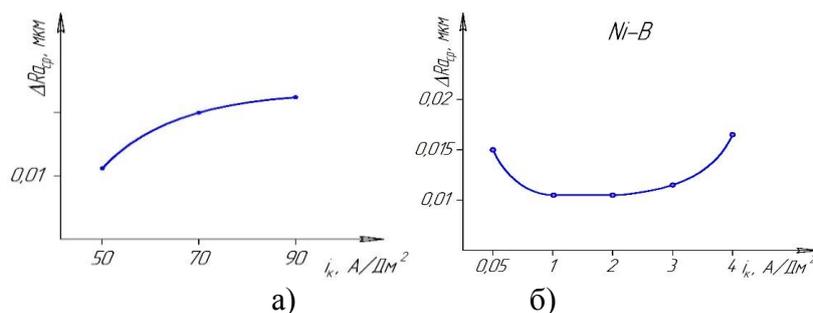


Рисунок 3. Влияние i_k на шероховатость: а - хромовых покрытий; б – композитов Ni-B. Толщина покрытий одинакова и составляет 16 мкм

Для хромовых покрытий наблюдается монотонное увеличение шероховатости поверхности с повышением i_k от 50 до 90 А/дм². Для композитов Ni-B наблюдается неоднозначная зависимость: при переходе от Ni⁰ к Ni-B⁰ профиль поверхности сначала выравнивается, затем значение ΔRa_{sp} Ni-B практически не изменяется и при повышении i_k до 4 А/дм² шероховатость поверхности композитов Ni-B увеличивается.

В выбранном диапазоне i_k 2-3 А/дм² ΔRa_{sp} Ni-B практически не изменяется и составляет $\Delta Ra_{sp} Ni + 0,54 V = 0,011$ мкм.

Полученные результаты позволяют получить композиты Ni-B большой толщины, для наших целей - это толщина не более 16 мкм на подложке стали Ст-3 (можно получить ее до ~500 мкм). Это определяет область его применения – восстановление изношенных деталей машин и механизмов в машиностроительной области, а также возможность наносить композиты Ni-B на сложнопрофильные изделия, без дополнительной технологической операции шлифования, которая обычно применяется после осаждения толстослойных хромовых покрытий.

Физико-механические свойства.

По сравнению с Cr покрытия композитами Ni-B имеют меньшие внутренние напряжения в 4 раза, соответственно $\sigma_{Cr} = 570-590$ МПа, а композита $\sigma_{Ni-B} = 80-150$ МПа.

В рабочем диапазоне $i_k = 2-3$ А/дм² микротвердость композитов Ni-B по Виккерсу составляет 6–8 ГПа (содержание бора – 0,5–1,0 мас. %), а для Cr покрытий 7-10 ГПа в диапазоне $i_k = 50-90$ А/дм². Значения микротвердости для двух покрытий сопоставимы.

Для определения необходимых функциональных свойств композитов Ni-B, таких как твердость и сохранения их при увеличении толщины, проведено измерение твердости по Роквеллу.

Таблица 2. – Твёрдость композита Ni-B (по Роквеллу) в зависимости от толщины покрытия. Режим электролиза: pH = 4,0; t = 40 °C; $i_k = 2$ А/дм². Содержание борсодержащей добавки в электролите – 0,05 г/л

Содержание бора в композите Ni-B, масс. %	Толщина слоя, мкм	Твёрдость, HRA
0,5	50,0	55,0
0,4	100,0	55,4
0,3	200,0	54,2

В табл. 2 показана зависимость твёрдости по Роквеллу (H_{HRA}) композитов Ni-B от толщины слоя. Из таблицы 2 следует, что твёрдость композитов Ni-B при $d \geq 50$ мкм не зависит от толщины при одинаковом содержании бора и имеет стабильное высокое

значение H_{HRA} . При отжиге на воздухе или вакууме до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение твёрдости до $57 H_{HRA}$ и не наблюдается окисления композита.

Анализ данных по изучению твёрдости композитов Ni-B толщиной от 15-20 мкм до 200 мкм показывает, что оно сравнимо по твёрдости с Cr покрытием. Микротвёрдость хромовых покрытий (на стали Ст-2 толщиной 60 мкм), полученных из стандартного электролита при $i_k = 30 - 60\text{ А/дм}^2$, $t_{эл-та} = 55-57\text{ }^{\circ}\text{C}$, составляет 7,19–9,25 ГПа [21].

По нашим данным, твердость по Роквеллу составляет 55 HRA при толщине слоя 50–200 мкм, что соответствует показателям, обеспечивающим работу восстановленного изделия.

Одной из важнейших характеристик покрытий, полученных методом электролиза, является их наводороживание, вызывающее водородную хрупкость в материалах, что особенно важно учесть при больших толщинах покрытия, эксплуатирующегося при определенных нагрузках в технологических процессах. Особо следует отметить наводороживание хромовых покрытий и Ni-B композитов. Содержание водорода в композите Ni-B, например, при $i_k = 2\text{ А/дм}^2$; $\text{pH} = 4,0$; $t_{эл-та} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $V_{H_2} = 60\text{ см}^3/100\text{ г}$, а блестящего электролитического хрома $V_{H_2} = 550 - 650\text{ см}^3/100\text{ г}$ [21]. Содержание водорода в композитах Ni-B - в 10 раз меньше, чем хромовых покрытий, что обуславливает меньшую водородную хрупкость Ni-B композитов. Соответственно, лучшие эксплуатационные характеристики (лучшая адгезия, меньшие внутренние напряжения, равномерность толщины, твердости).

Степень наводороживания композитов Ni-B с ростом содержания бора от 0,1 до 1 мас. % при толщине покрытия $d = 16\text{ мкм}$ (рис. 4) возрастает от 43 до $100\text{ см}^3/100\text{ г}$. Исследования показывают, что выбранный диапазон концентраций бора до 1,5 мас. % (6-7 ат. %) обеспечивает получение функциональных материалов Ni-B с необходимым комплексом свойств для машиностроения.

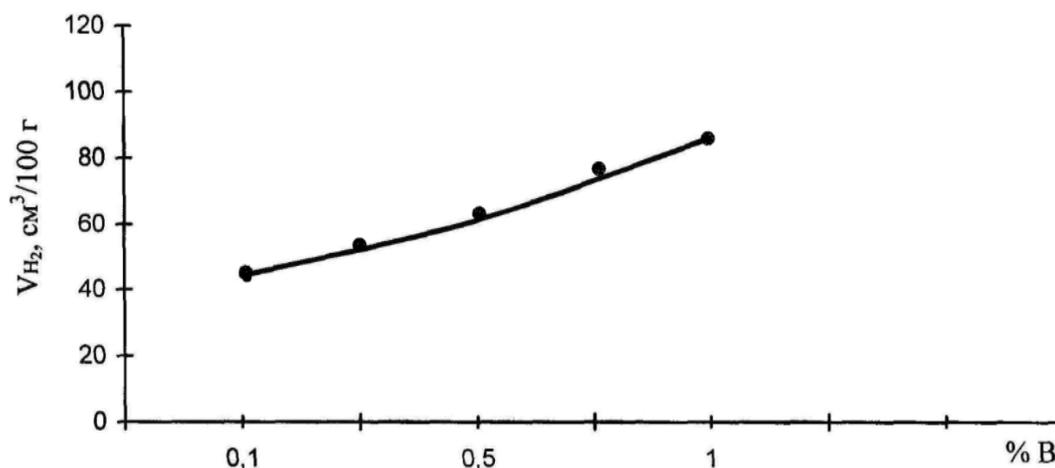


Рисунок 4. Зависимость наводороживания от содержания бора в композите Ni-B. Режим электроосаждения: $\text{pH} = 4,0$; $t_{эл-та} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $i_k = 2\text{ А/дм}^2$; $d = 16\text{ мкм}$

4. Выводы:

1. Исследования показали, что композиты Ni-B не окисляются при термообработке в среде водорода и атмосфере воздуха при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут, независимо

от толщины слоя от 4 мкм до 200 мкм (для различных технических приложений машиностроения).

2. Кроющая способность электролита никелирования для получения композита никель-бор составляет 100 %.

3. Результаты по определению толщины покрытия композита показали, что максимальный разброс толщины композита Ni-B составляет не более 1,5 мкм (для толщины 16 мкм).

4. Композиты Ni-B, по сравнению с Cr имеют в 4 раза меньшие внутренние напряжения, $\sigma_{Cr} = 570\text{--}590$ МПа, композиты $\sigma_{Ni-B} = 80\text{--}150$ МПа соответственно.

5. В рабочем диапазоне $i_k = 2\text{--}3$ А/дм² микротвердость композитов Ni-B по Виккерсу составляет 6–8 ГПа (содержание бора – 0,5–1,0 мас. %), а для Cr покрытий – 7–10 ГПа в диапазоне $i_k = 50\text{--}90$ А/дм². Твердость по Роквеллу составляет 55 HRA при толщине слоя 50–200 мкм.

6. Содержание водорода в композите Ni-B, например, при $i_k = 2$ А/дм²; pH = 4,0; $t_{эл-та} = 40$ °C составляет $V_{H_2} = 60$ см³/100 г,

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № 9.11295.2018/10.11 «Разработка технологий высокоизносостойких покрытий подшипников скольжения со сверхмалым коэффициентом трения на основе соединений Ni-B».

ЛИТЕРАТУРА:

1. H. R., Mott W. R. Electrolytic chromium // J. Phys. Chem., 1905. -V.9. - P. 231–256.
2. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы Минздрав России. – Москва, 2003.
3. Protsenko V. S., Kityk A. A., Danilov F. I. Kinetics and mechanism of chromium electrode position from methane sulphonate solutions of Cr (III) salts // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. V.50. P.384–389.
4. Phuong N. V., Kwon S. Ch., Lee J. Yu., Shin J., Huy B. Th., Lee Y. I. Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electro deposition process // Microchem. J. 2011. V.99. P.7–14.
5. Kumar U. P., Kennady C. J. Characterization of Chromium Electrodeposits Obtained From Trivalent Electrolytes Containing Formaldehyde as Additive // Int J Thin Films Sci and Tech. 2015. V.4. P.147–153.
6. Lu C.E., Pu N.W., Hou K.H., Tseng C.C., Ger M.D. The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium // Applied Surface Science. 2013. V.282. P. 544–551.
7. Chia W. L., Hung B.L., Kung H.H., Shun Y.J., Chen E.L., Ming D.G. Characterization of the Cr-C/Si3N4 Composite Coatings Electroplated from a Trivalent Chromium Bath // ElectrochimActa. 2016. V.209. P. 244–253.
8. Castillejo F. E., Marulanda D.M., Olaya J.J., Alfonso J.E. Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD // Surf Coat Technol. 2014. V.254. P.104–111.
9. Kuznetsov V. V., Pavlov L. N., Vinokurov E. G., Filatova E. A., Kudryavtsev V. N. Corrosion resistance of Cr-C-W alloys produced by electro deposition // J Solid State Electrochem. 2015. V.19. P.2545–2553.

10. Jiang Y., Yang J. F., Xie Z. M., Gao R., Fang Q. F. Corrosion resistance of W–Cr–C coatings fabricated by spark plasma sintering method // *Surf. Coat. Technol.* 2014. – V.254. – P.202–206.
11. Звягинцева, А. В. Проблемы хромирования и альтернативные покрытия Ni-B / А.В. Звягинцева, Р.И. Бурдыкина // *Гальванотехника и обработка поверхности.* – М., 2003 – Т.ХI. – №2. – С. 24-29.
12. Звягинцева, А. В. Физико-механические свойства никелевых покрытий, легированных бором / А. В. Звягинцева, А. И. Фаличева // *Гальванотехника и обработка поверхности.* – 1997. – Т.5. – № 2. – С. 24-31.
13. Звягинцева, А. В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники / А. В. Звягинцева // *Гальванотехника и обработка поверхности.* – М.: Изд-во Российского химико-технологического ун-та им. Д.И. Менделеева, 2007. – Т. XV. – №1. – С.16-22.
14. Hammond R. A. F. Nickel plating from sulfamate solution / R.A.F. Hammond // *J. Metal Finishing* 1970 - V. 16 - Nr. 189. - P. 169 - 172.
15. Садаков, Г. А. Механизм образования сплавов никель-бор из кислых электролитов / Г. А. Садаков, А. Я. Езикян, Ф. И. Кукоз // *Электрохимия*, 1980. – Т.16. – № 12. – С. 1837-1940.
16. Звягинцева, А. В., Исследование процесса электроосаждения сплава никель-бор из сульфатных электролитов с добавкой декагидробората натрия / Звягинцева А. В., Фаличева А. И., Шалимов Ю. Н.; 1989. №11. –Деп. в ВИНТИ б/о 684-24.07.89, №4945- В89.
17. Zvyagintseva A.V. Boron - impurity trap in electrochemical nickel systems for the hydrogen atoms. *International Journal of Innovative and Information Manufacturing Technologies* 1 (2014) 55-62.
18. Zvyagintseva A. V. Hydrogen permeability of nanostructured materials based on nickel, synthesized by electrochemical method / *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017).* – IEEE Catalog Number: CFP17F65-ART. - Part 2. - 02NTF41-1-02NTF41-5.
19. Богданович Е. Н., Технология восстановления системы сопряжения вал-подшипник / Е.Н. Богданович, А. В. Звягинцева, Ю. Н. Шалимов // *Технология машиностроения.* – М.: Изд-во: ООО «Издательский центр «Технология машиностроения»», 2010. – № 4. – С. 32-38.
20. Пат. 2094540 Россия, МПК: С25Д003/10. Электролит хромирования / Фаличева А. И., Бурдыкина Р. И., Чернышева В. Н.; патентообладатель ВПИ; заявл. 13.07.93; опубл. 27.10.1997.
21. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия [Электронный ресурс]: электронная версия 2.1 / под общ. ред. И. П. Калинкина. - М.: НПО «Профессионал»: НПО «Мир и Семья», 2007. – 1электрон. опт. диск (CD-ROM). 200 Мб. ОЭЛБ-1.

Поступила в редколлегию 12.05.2020 г.