

УДК 621.762:621.83

**В.К. Медюх, І.В. Кудь, І.В. Уварова, Р.М. Медюх,
В.А. Швець, В.М. Талаш**

**ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ХРОМУ З ПІДВИЩЕНИМИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Медюх Роман Максимович – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ, вул. Кржижановського, 3, 424-20-55, 067-508-59-82, romanmed@i.ua; **Медюх Віра Костянтинівна** – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ, вул. Кржижановського, 3, 424-20-55, 067-508-59-87, vira.mediukh@gmail.com; **Уварова Ірина Володимиривна** – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ, вул. Кржижановського, 3, 424-25-81, 067-916-97-42, uvarovaiga@ukr.net; **Кудь Ірина Володимиривна** – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ, вул. Кржижановського, 3, 424-15-01, 067-935-64-66, eli123@ukr.net; **Швець Віра Антонівна** – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ, вул. Кржижановського, 3, 424-12-90; **Талаш Віктор Миколайович** – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ, вул. Кржижановського, 3, 424-12-90, shtal@ipms.kiev.ua

II. ГАЛЬВАНОФОРЕТИЧНІ ПОКРИТТЯ Ni-B + CrSi₂ і Ni-B + Cr₃C₂

Досліджено процес формування гальванофоретичних покриттів на основі тугоплавких сполук хрому, отриманих шляхом поєднання методів електролітичного нанесення композиції Ni-B та електрофоретичного осадження CrSi₂ iCr₃C₂ з наступною термічною обробкою у вакуумі. Вивчено структуру та корозійні властивості отриманих покриттів.

Ключові слова: гальванофоретичні покриття, композиційні електролітичні покриття, змочування, рідкофазне спікання, корозійні властивості.

ВСТУП

Сучасне матеріалознавство спрямоване на науково обґрунтований підбір матеріалів, призначених для роботи в якості захисних покриттів деталей та виробів широкого спектру функціонального призначення для хімічної та споріднених з нею галузей промисловості. Серед головних вимог до захисних зносостійких покриттів, окрім покращення їх фізико-механічних властивостей, зокрема корозійної стійкості в абразивних середовищах та при підвищених температурах, є забезпечення достатньої товщини власне захисного шару та досягнення його міцного адгезійного зв'язку з матеріалом деталі.

На сьогодні найбільш перспективними функціональними матеріалами є багатошарові композиційні покриття, які можуть відповісти багатьом технологічним параметрам одночасно, що дозволяє продовжити строк служби вузлів та деталей при роботі в умовах підвищених температур, агресивних середовищ та тертя. За рахунок чергування шарів у таких покриттях можна досягти потрібних властивостей поверхневого шару, забезпечити найкращий зв'язок покриття з основою, а також скорегувати коефіцієнти термічного розширення та тепlopровідності [1, 2].

Великі можливості для отримання композиційних покриттів має метод сумісного осадження електролітичних металів і дисперсних порошків різних

матеріалів – оксидів, карбідів, боридів, нітридів, порошків різних металів та інших частинок. Особливий інтерес викликають композиційні електролітичні покриття (КЕП) на основі нікелю і заліза, які мають ряд переваг – високу продуктивність нанесення, низьку температуру процесу ($50\text{--}60^{\circ}\text{C}$), можливість управляти складом покриття та нанесення їх на дрібні деталі і вироби складної конфігурації, де інші методи не можуть бути застосовані.

Суть методу КЕП полягає в тому, що дисперсні частинки, попередньо введені в гальванічну ванну в необхідній кількості, при перемішуванні електроліту підводяться до катоду і, знаходячись при електролізі в статичному або динамічному контакті з поверхнею катоду, зарощуються металом. Проведений аналіз КЕП на нікелевій основі показує широкі технологічні можливості їх нанесення та отримання необхідних властивостей на поверхні деталей [3].

До багатошарових покриттів відносять також, так звані, гальванофоретичні покриття (ГФП), які отримують у три етапи, а саме: на попередньо осаджений композиційний електролітичний шар наносять електрофоретичне покриття з наступною термічною обробкою цієї двошарової композиції.

На першому етапі даної технології хімічний склад основи покриттів формується методом електролітичного співосадження металів групи заліза з аморфним бором як дисперсним наповнювачем [4]. Введення в КЕП на основі металів групи заліза аморфного бору і проведення подальшої термообробки при температурі утворення евтектики призводить до утворення своєрідного твердого каркасу боридів, заповненого м'якою фазою твердого розчину бору в залізі або бору в нікелі.

На другому етапі наносять електрофоретичне покриття за методикою, описанаюю У Повідомленні I [5].

Необхідна композиційна структура і градієнт концентрацій досягаються наступною термічною, хіміко-термічною або лазерною обробкою [6]. Найбільш ефективною формою змінення таких покриттів є рідкофазне спікання (РФС) форетичних осадів за рахунок просочення їх евтектиками складу Me-B при надходженні регульованої кількості рідкої фази із попередньо нанесеного шару КЕП. Теоретичний опис процесів РФС полягає в тому, що рідка фаза змочує поверхню твердих частинок, які потім розчиняються в рідині. При цьому швидкість дифузії компонентів значно зростає і протягом дуже короткого часу (кілька хвилин) в такій композиції можна досягти густини компактного матеріалу.

Отже, на кінцеву структуру і властивості ГФП суттєво впливають як фізико-хімічні властивості гальванічного та електрофоретичного осадів, так і процеси, що відбуваються в ГФП протягом рідкофазного спікання.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ І МАТЕРІАЛИ

Приймаючи до уваги той факт, що при нанесенні гальванофоретичних покриттів технологія складається з трьох етапів, один з яких, а саме нанесення електрофоретичних покриттів Cr_3C_2 і CrSi_2 , розглянуто у Повідомленні I, зупинимось на методиці нанесення першого шару композиційних електролітичних покриттів, які одержували співосадженням нікелю з дисперсними частинками аморфного бору розміром близько 1 мкм. Вибір бору як наповнювача зумовлений його здатністю взаємодіяти з нікелевою матрицею при термічній обробці, що дозволяє забезпечити бажану структуру та експлуатаційні властивості таких покриттів.

Як основу для нанесення покриттів використовували зразки зі Ст.20. Попередня обробка поверхні перед нанесенням КЕП полягала в знежиренні її

віденським вапном ($\text{CaO}+\text{MgO}$) та наступній анодній обробці протягом 3 хв. у 20% розчині сірчаної кислоти при щільноті струму 2 kA/m^2 . Для запобігання осадження покриття на неробочі поверхні зразків їх покривали кислотостійким лаком АК-20. Як анод для нікелювання використовували нікелеві пластини розміром $60 \times 30 \times 5$ мм. Відстань між електродами була не менше 50 мм. Товщина покріттів на зразках складала 0,1–0,6 мм.

Для нанесення покріттів використовували стабільні у роботі, високо-продуктивні хлористі електроліти нікелювання складу: 300 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 40 г/л H_3BO_3 , які дозволяють підвищити робочу щільність струму, збільшити швидкість осадження до 80–100 мкм/год та одержувати покриття, які мають велику кількість дефектів структури: вакансій, дислокацій, дефектів пакування, що є важливим при подальшій термообробці. Okрім цього, обраний електроліт не потребує корегування в процесі роботи, що дозволяє виключити вплив кислотності на вміст частинок наповнювача в КЕП. В електроліт додатково вводили поверхнево-активну речовину – лаурилсульфат натрію в кількості 0,01–0,02 г/л, яка сприяє включенням частинок тугоплавкої фази в покриття та покращує умови нарощування електролітичного осаду. Для приготування електролітів використовували хімично чисті реактиви. Підготовлений електроліт проробляли протягом 4–6 год при катодній щільноті струму $0,2 \text{ kA/m}^2$ і температурі 50–60 °C до отримання якісних осадів чистого нікелю.

Порошок аморфного бору вводили до електроліту в кількості 80 г/л, підтримуючи його в завислому стані перемішуванням магнітною мішалкою ММ-3М. Отримані покриття представляють собою металеву матрицю з рівномірним розподілом по об'єму дисперсних частинок бору в кількості 4 мас.%, що відповідає евтектичному складу.

Після попереднього осадження КЕП Ni-B на них електрофорезом наносили шар карбіду або силіциду хрому.

Подальше рідкофазне спікання покріттів проводили при температурах утворення евтектики нікель-бор у вакуумній печі СШВЛ – 1.25/25 при залишковому тиску газів 5×10^{-3} Па в інтервалі температур 1080–1100 °C.

Мікроструктуру та товщину покріттів досліджували методом металографічного аналізу на мікротвердомірі ПМТ-3 згідно з ГОСТ 9450-76.

Корозійно-електрохімічні властивості покріттів вивчали методом зняття потенціодинамічних кривих зі швидкістю розгортання потенціалу 0,5 мВ/с. на потенціостаті ПІ-50-1. Виміри потенціалу проводили відносно Ag/AgCl електроду порівняння. Як агресивне середовище використовували 3% розчин NaCl [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В основу формування гальванофоретичних покріттів закладена ідея одержання композиційних покріттів шляхом нанесення двошарового осаду з його подальшою термообробкою. У такій композиції перший шар завжди має евтектичний склад і є джерелом рідкої фази, другий шар є пористим електрофоретичним осадом, склад якого залежить від функціонального призначення покріття.

Після відпрацювання режимів нанесення електрофоретичних покріттів Cr_3C_2 і CrSi_2 (Повідомлення I), з метою покращення їхньої адгезії до основи та використання їх пористої структури для формування необхідної структури було запропоновано нанесення попереднього композиційного підшару Ni-B.

Принциповим параметром такої композиції є коефіцієнт k – співвідношення товщини гальванічного (σ_r) та електрофоретичного (σ_ϕ) шарів:

$$k = \frac{\sigma_\phi}{\sigma_r}$$

Величина коефіцієнту k відповідає за ступінь просочення форетичного осаду при рідкофазному спіканні композиційного покриття:

- при $k > 1$, просочення проходить неповністю;
- при $k = 1$, повне просочення без надлишку рідкої фази;
- при $k < 1$, маємо надлишок рідкої фази.

Для чіткого контролю величини коефіцієнту k було проведено:

- 1) приготування хлористого електроліту нікелювання та визначені оптимальні параметри його роботи для отримання якісного покриття;
- 2) приготування електроліту Ni–B та відпрацювання параметрів осадження, які гарантують одержання електролітичного покриття евтектичного складу (Ni – 96,1 мас. %; B – 3,9 мас. %);
- 3) вивчення продуктивності роботи Ni–B електроліту (залежність товщини отриманого КЕП Ni–B від тривалості процесу). Встановлено, що покриття товщиною $\sigma_r = 80$ мкм осаджується протягом $\tau = 1$ год.
- 4) визначення залежності виходу форетичних осадів Cr_3C_2 і CrSi_2 від тривалості процесу та напруженості електричного поля для кожної із електрофоретичних суспензій та встановлення оптимальних параметрів процесу. Контроль проводився візуально – покриття має бути рівномірним, без кратерів, без крайових кутів, не сповзати при вилученні з ванни, не розтріскуватись при висушуванні.

Встановлено, що суспензії із нанопорошків утворюють якісні електрофоретичні осади, але діапазон тривалості процесу осадження доволі звужений через сповзання товстих шарів покриття після вилучення зразків із ванни та утворення напливів (нерівномірностей по товщині) на поверхні покриттів.

Вивчення процесів змочування електрофоретичних осадів евтектикою Ni–B було важливою умовою даного експерименту, оскільки на структуроутворення гальванофоретичного покриття при рідкофазному спіканні у вакуумі значний вплив має взаємодія тугоплавкої сполуки з матеріалом гальванічного покриття Ni–B. Для цього спочатку отримували КЕП Ni–B у вигляді фольги ($\sigma_r \approx 250$ мкм), знятої з основи, з якої потім отримували краплю Ni–Ni₃B в процесі термообробки при температурі 1080 °C та витримці протягом 5 с.

Краплю Ni–Ni₃B поміщали на попередньо нанесене електрофоретичне покриття CrSi₂ або Cr₃C₂ і проводили термообробку в вакуумі при T=1080 °C протягом 5 с. При цьому крапля Ni–Ni₃B повністю розтікалася по поверхні, що свідчить про повну змочуваність (рис. 1). Експерименти щодо змочування Cr₃C₂ показали аналогічні результати.

Для визначення глибини просочення рідкої фази вивчали поперечне січення зразка методом металографічного аналізу (рис. 2). Аналіз структури показує, що процес структуроутворення проходить шляхом перекристала-

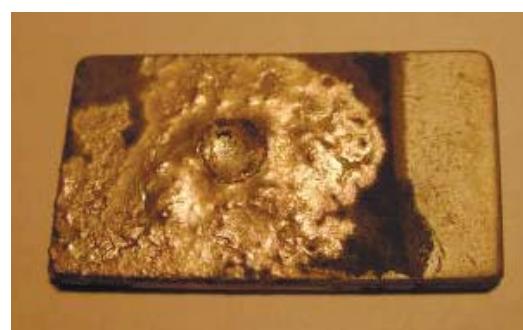


Рис. 1. Розтікання краплі Ni–Ni₃B по поверхні електрофоретичного осаду CrSi₂



Rис. 2. Мікроструктура ГФПNi–B + CrSi₂ після РФС при T=1080 °C, τ =5 с, x500

ізотермічної витримки та співвідношення товщин гальванічного та форетичного шарів (коефіцієнт k). На рис. 3 показано загальний вигляд поперечного розрізу ГФП Ni–B+CrSi₂ після термообробки (1080 °C, 5 с). Покриття щільне, однорідне, безпористе по всій глибині, верхня частина нерівномірна, шорстка.

При збільшенні тривалості термообробки до 300 с отримуємо структуру з порами різного розміру по всій товщині покриття (рис. 4), а також у покритті зазвичай присутні розломи у деяких місцях та різнатовщинність. Такі дефекти, очевидно, пов’язані із тривалим “закипанням” рідкої фази при такому режимі відпалу.

Таким чином, враховуючи одержані результати по змочуванню та відпалу зразків, було обрано оптимальні режими термообробки ГФП. Її проводили у вакуумі при температурі утворення евтектики Ni–Ni₃B (1080 °C) та ізотермічній витримці протягом кількох секунд. При візуальному спостереженні за поверхнею зразка при нагріванні момент завершення просочення електрофоретичного осаду матричним розплавом чітко фіксується за зміною кольору зразка, причому швидкість поширення фронту просочення досить велика і вимірюється кількома секундами.

Металографічне вивчення структури досліджуваних покріттів показало наявність розрізних частинок карбіду або силіциду хрому, оточених прошарками евтектичної фази Ni – Ni₃B (рис. 5). Характерно, що між покріттям і зразком (підкладкою) є тонка смуга перехідної зони, яка не травиться.



Rис. 3. ГФП Ni–B+CrSi₂ після термообробки при T=1080°C, τ =5с, x200



Rис. 4. ГФП Ni–B+CrSi₂ після термообробки при T=1080°C, τ =300 с, x200



Рис. 5. Мікроструктура ГФП Ni–B + Cr₃C₂, T=1080 °C, τ = 5 с, x500



Рис. 6. Мікроструктура ГФП Ni–B+CrSi₂, T=1120 °C, τ = 5 с, x1500

Застосування більш високих температур (вище 1100 °C) та ізотермічних витримок (1–2хв.) викликає ріст карбідних та силіцидних зерен розміром до кількох сотен мікрон, що утворюють правильну огранку. Спочатку процес локалізується біля підкладки, а потім розповсюджується на всю товщину покриття (рис. 6).

Структуру ГФП Ni–B+Cr₃C₂ і Ni–B+CrSi₂ вивчали методом мікроренгеноспектрального аналізу в різних характеристичних променях. Якісний по елементний аналіз показує присутність твердих карбідохромових або силіцидохромових включень різної форми, оточених дисперсною евтектикою Ni–Ni₃B, легованою хромом. Також спостерігається значна дифузія заліза із підкладки в покриття у результаті термообробки – максимальна кількість заліза в переходній зоні досягає 30 %, при переході до поверхні покриття вміст заліза поступово зменшується.

Важливою характеристикою захисних покриттів є їх корозійно-електрохімічні властивості. На рис. 7 наведено порівняльні корозійні електрохімічні характеристики покриттів у вигляді анодних поляризаційних кривих залежності E від lg(i_a), де E – потенціал електроду, i_a – анодний струм.

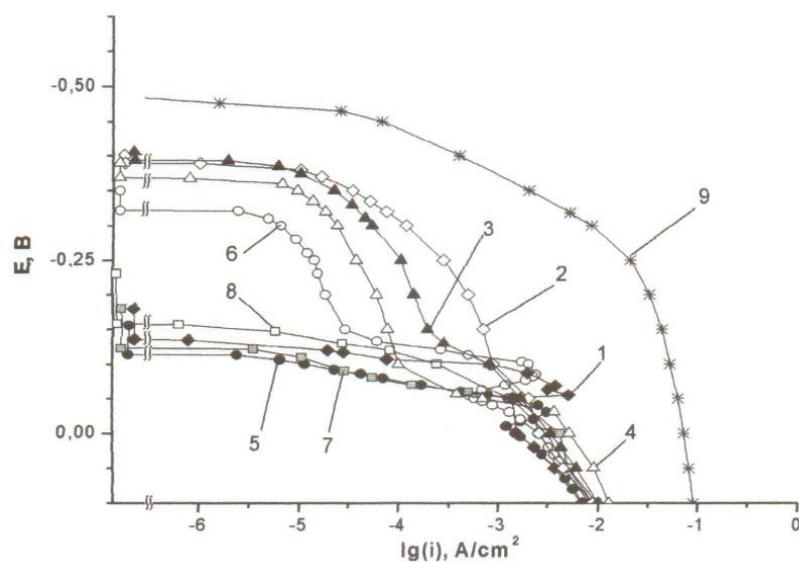


Рис. 7. Анодні поляризаційні криві КЕП та ГФП після термообробки, T=1080 °C, τ = 5 с:
1, 2, 3, 4 – КЕП Ni–B; 5, 6 – ГФП Ni–B+Cr₃C₂; 7, 8 – ГФП Ni–B+CrSi₂; 9 – Ст.20.

Дослідження проводились як на вихідних зразках, які витримувались на повітрі протягом 2 місяців (криві 1, 3, 5, 7), так і на щойно відшліфованих зразках (криві 2, 4, 6, 8) у порівнянні із підкладкою зі Ст.20 (крива 9).

З ходу анодних кривих 1, 3, 5, 7 видно, що всі покриття у вихідному стані при анодній поляризації утворюють пасивуючу оксидну плівку в області потенціалів, позитивніших за стаціонарний. Найбільшу подовженість вказаної області у 60 мВ одержано на ГФП Ni–B+CrSi₂ (крива 7), а для покриття Ni–B і Ni–B+Cr₃C₂ вона складає 45 мВ (криві 1 і 5). На кривій 3, яка характеризує процес анодного окислення КЕП Ni–B, область утворення пасивуючої плівки незначна і складає всього 13 мВ. Утворення пасивуючих плівок на поверхні досліджених покриттів контролює швидкість процесу їх корозії та забезпечує їм високу корозійну стійкість.

Криві 2, 4, 6, та 8 характеризують анодні процеси, які протікають на покриттях, з поверхні яких було шліфуванням видалено вихідну оксидну плівку, утворену в процесі зберігання на повітрі. Хід кривих 2 і 6 вказує на те, що видалення захисної оксидної плівки значно зсуває стаціонарні потенціали покриттів Ni–B та Ni–B+Cr₃C₂ на 200 і 220 мВ відповідно в негативну область, що свідчить про зниження їх корозійної стійкості.

Щодо покриттів Ni–B–CrSi₂ (крива 8), то видалення поверхневої оксидної плівки незначно змінює величину стаціонарного потенціалу (50 мВ) та хід анодної кривої цього покриття у негативний бік. Слід відмітити, що шліфування поверхні даного покриття розширює на 20 мВ область існування пасивуючої захисної плівки, що збільшує його корозійну стійкість.

Величина стаціонарного потенціалу та хід анодної кривої для покриття Ni–B (криві 3 і 4) мало змінюється після шліфування поверхні, отже, воно і є найменш корозійностійким покриттям із усіх розглянутих.

Таким чином, згідно з проведеним дослідженням найбільш корозійностійким є ГФП Ni–B–CrSi₂, незалежно від присутності чи відсутності оксидної плівки на його поверхні.

Корозійна стійкість покриттів Ni–B та Ni–B+Cr₃C₂ в значній мірі залежить від присутності на поверхні захисної оксидної плівки, яка утворюється в результаті довгочасної взаємодії з киснем повітря при зберіганні. Але усі вивчені покриття можуть бути використані для захисту від корозії маловуглецевих сталей (крива 9). При цьому слід приймати до уваги, що у випадку механічного пошкодження покриття на поверхні, яка захищається, виникає гальванічна пара покриття-сталева підкладка, в якій покриття є катодом. Це сприяє катодному розчиненню матеріалу сталевої підкладки. У зв'язку із цим при виборі матеріалу покриття необхідно враховувати умови його експлуатації.

ВИСНОВКИ

В даній роботі відпрацьовано оптимальну технологію отримання ГФП Ni–B+CrSi₂ і Ni–B+Cr₃C₂ з урахуванням процесів змочування при рідкофазному спіканні та коефіцієнту k – співвідношення товщини гальванічного та електрофоретичного шарів.

Вивчення корозійно-електрохімічних властивостей покриттів показало кращі результати для системи Ni–B+CrSi₂. Усі вивчені покриття можна рекомендувати для захисту від корозії маловуглецевих сталей.

Исследован процесс формирования гальванофоретических покрытий на основе тугоплавких соединений хрома, полученных путем совмещения методов электролитического нанесения композиции Ni–B и электрофоретического осаждения CrSi₂ и Cr₃C₂ с последующей термической обработкой в вакууме. Изучены структура и коррозионные свойства полученных покрытий.

Ключевые слова: гальванофоретические покрытия, композиционные электролитические покрытия, смачивание, жидкокапельное спекание, коррозионные свойства.

The production technology of galvanophoretic coatings on the base of refractory chromium compounds obtaining by the combination of Ni–B electrolytic deposition and electrophoretic deposition of CrSi₂ and Cr₃C₂ with the further vacuum heat-treatment has been investigated. The obtaining coatings structure and corrosion properties have been examined.

Key words: *galvanophoretic coatings, composite electrolytic coatings, wetting, liquid sintering, corrosion properties.*

1. Лучка М.В. Створення захисних покріттів на металах і сплавах з градієнтною фактурою / М.В. Лучка, Р.М. Медюх // Фундаментальні прикладні проблеми сучасної фізики. – Тернопіль:ТОВ“Джурा”. – 2000. – С. 172 – 173.
2. Уварова I.B. Структура та триботехнічні характеристики композиційних покріттів / I.B. Уварова, В.Ф. Лабунець, Р.М. Медюх та ін. // Проблеми тертя та зношування. – Вип. 59. – 2013. – С. 69 – 72.
3. Федорченко И.М. Получение износостойких композиционных покрытий на основе никеля / И.М. Федорченко, В.А. Даниленко и др. // Защитные покрытия на металлах. - Вып. 14. – Киев: Наукова думка. – 1980. – С. 35 – 45.
4. Guslienko Yu. Structure and Properties of Boride Composite Coatings/ Yu. Guslienko, V. Medukh, I. Uvarova, R. Medukh//Functionalmaterials. – Vol.8, №1. – 2001. –P. 193 – 195.
5. Кудь I.B. Одержання та дослідження покріттів на основі тугоплавких сполук хрому з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями. 1. Електрофоретичні покріття на основі CrSi₂ і Cr₃C₂. / I.B. Кудь, I.B. Уварова, B.K. Медюх та ін. // Вісник УМТ №1(10). – 2017. - С. 35 – 44.
6. Костенко B.K. Формирование композиционных гальванофоретических покрытий с применением ультрадисперсных порошков Mo и Mo₂C / В.К. Костенко, М.П. Савяк, И.В. Уварова и др. // Порошковая металлургия. – 1992 – № 12. – С. 21–25.
7. Медюх B.K. Электрохимические и коррозионные свойства композиционных электролитических и гальванофоретических покрытий на основе Ni. 1. Электрохимические и коррозионные свойства композиционных электролитических покрытий. / В.К. Медюх, В.А. Швец, Р.М. Медюх и др. // Порошковая металлургия. – 2010. – № 3/4. – С. 126 – 129.
8. Медюх B.K. Электрохимические и коррозионные свойства композиционных электролитических и гальванофоретических покрытий на основе Ni. 2. Коррозионная устойчивость покрытий после термообработки. / В.К. Медюх, В.А. Швец, Р.М. Медюх и др. // Порошковая металлургия. – 2010. – № 5/6. – С. 130 – 135.