

*И.В. Ноздрин, В.В. Руднева*

Сибирский государственный индустриальный университет

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – НАНОБОРИД ХРОМА

**Аннотация.** Исследованы структура и свойства композиционных покрытий никель – наноборид хрома. Установлено, что наносостояние диборида хрома обеспечивает при использовании его в технологии композиционного никелирования формирование мелкозернистой структуры, уменьшение внутренних напряжений и улучшение их физико-механических свойств, проявляющееся в повышении твердости, сопротивления износу и коррозии в жидких и газовых средах. Изотермический отжиг композиционных покрытий способствует повышению прочности сцепления с основой.

**Ключевые слова:** никель, диборид хрома, нанопорошок, композиционные покрытия, структура, свойства.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS OF NICKEL – CHROMIUM BORIDE NANO

**Abstract.** The structure and properties of the composite coatings of nickel - chromium boride nano are investigated. It was set that the chromium diboride state of nano provides when used in the technology of composite nickel formation of fine-grained structure, reducing internal stress and improve their physical and mechanical properties, is to increase the hardness, resistance to wear and corrosion in liquid and gaseous media. Isothermal annealing of composite coatings improves adhesion to the substrate.

**Keywords:** nickel, chromium diboride, nanopowder, composition coating, structure, properties.

Композиционные электроосаждаемые покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами различных размеров и видов. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства покрытий и придают им новые качества. Существенный интерес в качестве дисперсной фазы КЭП представляют высокотемпературные бориды, достаточно востребованные в современной технике для получения износ- и жаростойких материалов и производимые различными технологическими способами, в том числе и в виде нанопорошков [1, 2]. Однако свойства композиционных электроосаждаемых покрытий, содержащих нанопорошки (НП) боридов (наноборидов), практически не изучены. В связи с этим в настоящей работе исследованы структура и основные свойства (твердость, прочность сцепления со стальной основой, внутренние напряжения, коррозионные свойства, износостойкость) композиционного покрытия на основе никеля с наноборидом хрома  $\text{CrB}_2$ . Для сравнения изучены свойства КЭП с микропорошком (МП)  $\text{CrB}_2$  и «чистого» никелевого покрытия, т.е. никелевой матрицы.

Для упрочнения никелевой матрицы использовались нанопорошок и микропорошок диборида хрома, соответственно содержащие 94,02 и 93,50 % (по массе)  $\text{CrB}_2$ , имеющие удельную поверхность 35 000 и 800  $\text{м}^2/\text{кг}$ , размерный диапазон частиц 20 – 70 нм и 1 – 6 мкм с преимущественно сферической и осколочной, непра-

вильной формой. Наночастицы бориды склонны к образованию микроагрегатов размером до 150 – 180 нм. Осаждение КЭП Ni – НП  $\text{CrB}_2$  осуществляли из слабокислого сульфатного электролита, содержащего различные добавки, следующего состава: 245  $\text{кг}/\text{м}^3$   $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 30  $\text{кг}/\text{м}^3$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 20  $\text{кг}/\text{м}^3$   $\text{NaCl}$ ; 6  $\text{кг}/\text{м}^3$   $\text{NaF}$ , при концентрации нанопорошка в электролите 5 – 10  $\text{кг}/\text{м}^3$ , значениях pH 5,0 – 5,5, катодной плотности 1,0  $\text{кА}/\text{м}^2$ , температуре 323 К и постоянном перемешивании электролита. При осаждении КЭП Ni – МП  $\text{CrB}_2$  концентрация микропорошка в электролите составляла 60 – 80  $\text{кг}/\text{м}^3$ , катодная плотность тока равна 0,5  $\text{кА}/\text{м}^2$ . Для осаждения чистых никелевых покрытий использовали электролит такого же состава, не содержащий дисперсной фазы. КЭП всех видов осаждали на стальную основу (сталь марки 3).

Тонкую структуру композиционных электроосаждаемых покрытий с нанопорошком исследовали методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии в лаборатории ЭТМ НИЦ КП «Материаловедение в металлургии» НИТУ «МИСиС».

Для изучения основных морфологических типов микро- и нанопорошков, определения их формы и линейных объектов использовали полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700 F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300 F, укомплектованный конической объективной линзой с сильным возбуждением. Такая объективная линза обеспечивает гарантированное раз-

решение 1,0 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. На первом этапе исследования формировалось изображение микрорельефа поверхности образцов во вторичных электронах. Далее при относительно небольшом, но достаточном для идентификации всех объектов увеличении (2000 – 3000) осуществлялся обзор всей поверхности приготовленных образцов с целью выявления наиболее характерных участков их поверхности. На этих характерных участках проводился более подробный анализ при небольших увеличениях, позволяющих достоверно определить форму, длину и диаметр микро- и нано-объектов.

Для определения элементного состава образцов КЭП использовался метод энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6480 LV с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA. Этот метод в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет проводить количественный элементный анализ в интервале от  $B$  до  $U$  в объеме порядка 1 – 3 кубических мкм. Чувствительность метода составляет 0,1 % (атом.). Относительная погрешность измерения равна 5 %.

Микротвердость  $H_m$  покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ-3 методом статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н. Микротвердость покрытий определялась на образцах толщиной 40 мкм по 5 – 6 измерениям диагонали отпечатка. Внутренние напряжения  $\sigma$  покрытий измеряли методом деформации гибкого катода и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{E d_k a}{3 l_k^2 d_n}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости металла катода;  $d_k$  и  $d_n$  – толщина катода и покрытия;  $a$  – отклонение нижнего конца катода;  $l_k$  – длина участка катода с покрытием.

Прочность сцепления покрытий со стальной основой оценивали методом сдвиговых нагрузок, для чего образцы соединяли клеем ВК-9 при площади склеивания  $0,35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ , толщине слоя  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  и после высыхания в течение 24 ч испытывали на разрывной машине модели Р-0,5. Защитную способность покрытий оценивали по величине токов коррозии ( $i_{\text{кор}}$ ) между покрытием и основой в нейтральном электролите, а также по скорости газовой коррозии образцов при нагревании на воздухе. Коррозионные токи определяли методом Розенфельда. Скорость окисления покрытий находили непрерывным взвешиванием образцов, помещенных в вертикальную трубчатую печь. Износостойкость покрытий толщиной 40 мкм определяли в условиях сухого трения. В качестве контртела использовался стальной шар диам. 0,014 м, выполненный из стали марки ШХ15 и закаленный до твердости 40 HRC, вращающийся под нагрузкой 0,8 Н со скоростью 2 об/с.

## Структура КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub>

При электроосаждении КЭП материал композиционного осадка начинает формироваться непосредственно в электролите, о чем свидетельствует наличие на внешней оболочке частиц, взвешенных в электролите, тонкого слоя металла, увеличивающего радиус частиц более чем в 2 раза (рис. 1). В дальнейшем малый радиус частиц и большое отношение площади к массе частиц вызывает более легкое зарастивание их в никелевой матрице. При этом влияние субповерхностных дефектов (центров адсорбции и кристаллизации металла) возрастает, так как эффективность влияния дальнедействующих напряжений на частицы малого радиуса выше. При соударении и удержании частиц малого размера на поверхности подложки (на первом этапе электролиза), а затем и на фронте растущих кристаллитов, согласно работе [3], под действием капиллярных сил возникают контактные напряжения  $\sigma_k$ , определяемые в основном площадью соприкосновения:

$$\sigma_k = \frac{Jb}{x}, \quad (2)$$

где  $J$  – модуль сдвига ( $J_{\text{Ni}} = 4 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ );  $b = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  – величина вектора Бюргерса;  $x$  – радиус площадки соприкосновения, м.

Для наночастиц ( $R = 20 - 30 \text{ нм}$ ) при соотношениях  $x/R = 0,1$  величина  $\sigma_k = (3,3 \div 5,0) \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$ , что превышает напряжение течения для никеля. Для крупных ( $R = 1 - 5 \text{ мкм}$ ) частиц  $\sigma_k = (0,2 \div 1,0) \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ , т.е. степень пластической деформации тем выше, чем меньше величина  $R$ . Таким образом, наночастицы прочнее, чем крупные, прикрепляются к поверхности, легче и равномернее врастают в осадок. По данным исследований подобных структур, формирующихся при электроосаждении КЭП Ni – НП NbN, описанных в работе [4], предпочтительными местами закрепления являются границы зерен и границы раздела феррит – цементит в перлитных колониях. При удалении от подложки частицы прикрепляются к уже вросшим в осадок включениям, благодаря чему образуются своеобразные цепочки,

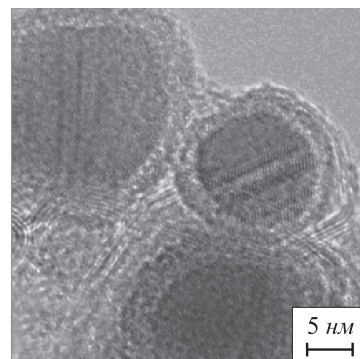


Рис. 1. Микрофотография (РЭМ) наночастиц соединения CrB<sub>2</sub> с никелевой оболочкой

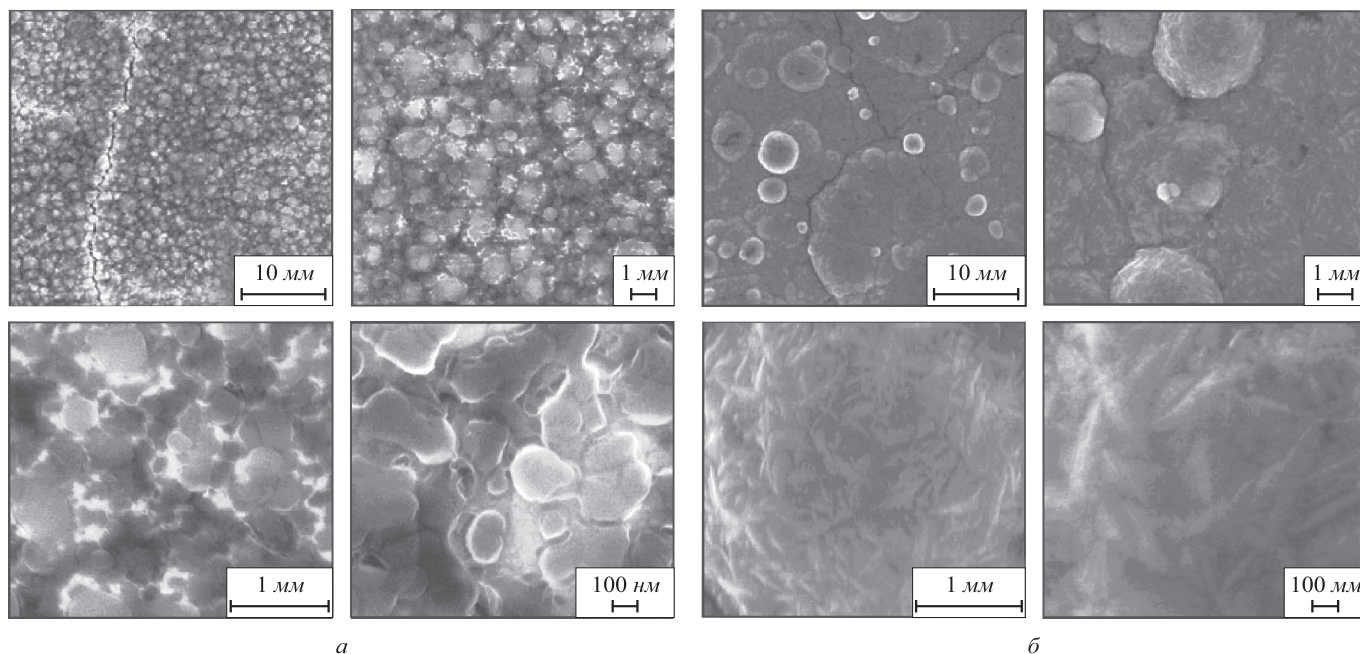


Рис. 2. Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного никеля (а) и КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> (б)

ориентированные нормально к поверхности. В результате в никелевом покрытии формируется мелкозернистая структура (рис. 2), в которой зерна осадка ориентированы нормально к подложке и характеризуются отношением диаметра (0,5 – 0,8 мкм) к длине 0,2 – 0,6.

Анализ рентгеновских энергодисперсионных спектров электроосажденного никеля и КЭП (рис. 3, 4) подтверждает присутствие в них следующих веществ: Ni, O и Ni, Cr, B, O. Количественные соотношения их близки к определенным химическим анализом. Элементный

химический состав электроосажденного никеля и КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> представлен ниже:

Элемент	Ni	O	Cr	B
Содержание элемента в отдельных точках покрытия, % (по массе):				
спектр 1	98,23	1,77	–	–
спектр 2	98,28	1,72	–	–
спектр 3	97,56	1,70	0,51	0,23

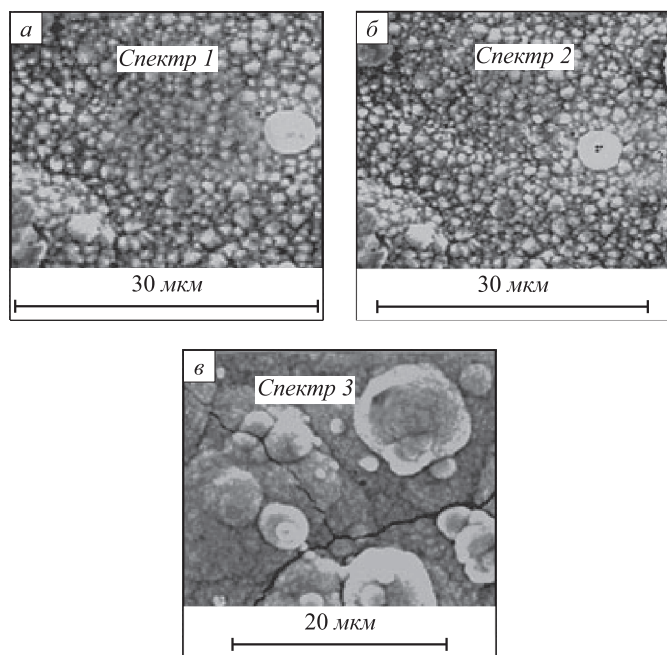


Рис. 3. Изображение (РЭМ) электроосажденного никеля (а, б) и КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> (в) с указанием точек определения элементного состава (спектры 1, 2, 3 соответственно)

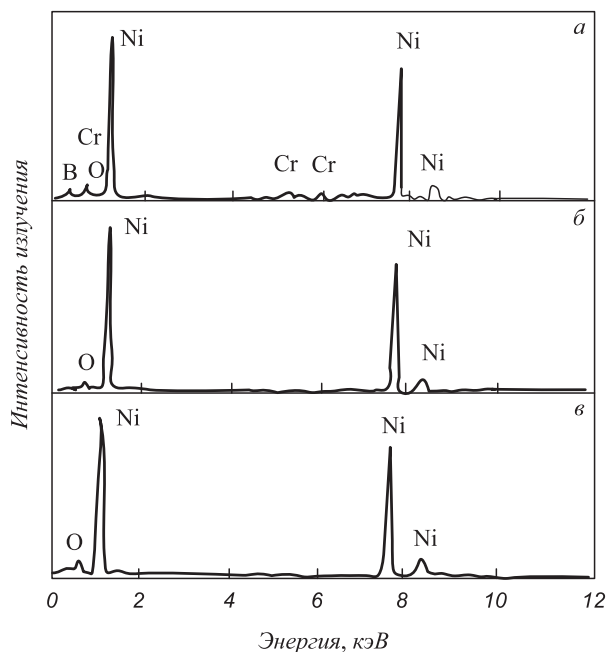


Рис. 4. Рентгеновские энергодисперсионные спектры электроосажденного никеля (а – спектр 1; б – спектр 2) и КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> (в – спектр 3), характеризующие качественный состав покрытий



Так, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа содержание диборида хрома в покрытии составляет 0,74 % (по массе), а при определении весовым методом, т.е. по величине нерастворенного осадка – 0,62 % (по массе). При этом картина распределения веществ Cr и B в покрытии толщиной 30 мкм (рис. 5, б) подтверждает его композиционный характер.

### Физико-механические свойства КЭП Ni – CrB<sub>2</sub>

Исследовали микротвердость, прочность сцепления со стальной основой, внутренние напряжения и защитные характеристики композиционных и никелевых покрытий.

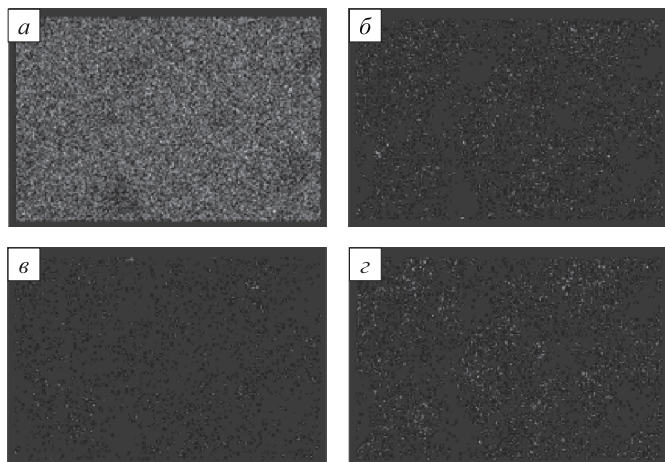


Рис. 5. Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в КЭП Ni – HP CrB<sub>2</sub>: а – Ni; б – Cr; в – B; г – O

Микротвердость покрытий с нанопорошком диборида хрома составляла 4,4 – 4,7 ГПа при содержании второй фазы 0,59 – 0,65 %, а с микропорошком – 3,8 – 3,9 ГПа при 2,47 – 2,86 %. Микротвердость никелевой матрицы изменялась в пределах 2,4 – 2,5 ГПа.

Прочность сцепления КЭП Ni – HP CrB<sub>2</sub> со стальной основой составляет 31,2 – 33,3 МПа. Результаты измерения внутренних напряжений покрытий и коррозионных токов приведены в таблице. Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к снижению внутренних напряжений, особенно при использовании нанопорошка диборида хрома. Так, если при толщине 40 мкм композиционное покрытие с микропорошком диборида хрома имеет внутренние напряжения в 2,0 раза меньше, чем у чистого никеля, то с наночастицами – в 3,69 раза. Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение большего количества частиц микропорошка по сравнению с нанопорошком приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, и, как следствие этого, к повышению внутренних напряжений и к снижению коррозионных характеристик [5].

Коррозионные свойства покрытий оценивались по величине токов коррозии и скорости газовой коррозии при нагревании на воздухе. Как показывают приведенные в таблице значения, величина коррозионных токов, возникающих в композиционных покрытиях, намного меньше, чем в никелевой матрице. При толщине покрытия 40 мкм, полученного при использовании микропорошка борида, значение коррозионного тока

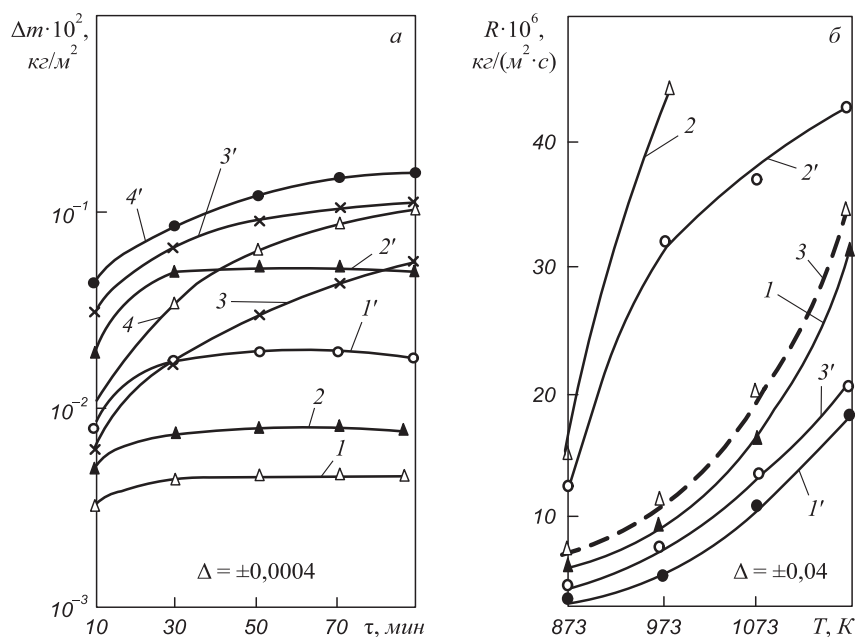


Рис. 6. Жаростойкость покрытий на воздухе:

а – увеличение массы образцов при нагревании на воздухе КЭП Ni – HP CrB<sub>2</sub> (1 – 4) и Ni (1' – 4') при температуре соответственно 873, 973, 1073, 1173 К; б – зависимость скорости окисления на воздухе от температуры КЭП Ni – HP CrB<sub>2</sub> (1, 1'), Ni (2, 2') и КЭП Ni – HP CrB<sub>2</sub> (3, 3') соответственно через 10 и 30 мин

### Значения внутренних напряжений и коррозионных токов в покрытиях разной толщины

$d_p$ , мкм	$\sigma$ , МПа/ $i_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup>		
	Ni	Ni – НП CrB <sub>2</sub>	Ni – МП CrB <sub>2</sub>
5	9,72/0,304	3,87/0,086	5,76/0,179
10	7,06/0,265	1,63/0,072	3,06/0,161
20	3,74/0,205	0,66/0,043	1,49/0,139
30	1,36/0,173	0,41/0,019	0,72/0,103
40	1,07/0,167	0,29/0,013	0,53/0,059

в нем почти в 2 раза меньше, чем в чистом никеле, а в случае применения нанопорошка диборида хрома – меньше почти в 10 раз, что свидетельствует об образовании практически беспористых КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub>, обеспечивающих высокие защитные свойства. Это подтверждается результатами исследования термоокислительной устойчивости покрытий на воздухе, приведенными на рис. 6. Видно, что ход кривых зависимости увеличения массы образцов от времени как никеля, так и композиционного покрытия, описывается параболическим законом. Это можно объяснить образованием на поверхности образцов сплошной защитной оксидной пленки, приводящей с увеличением времени к снижению скорости окисления (рис. 6, б). Жаростойкость композиционных покрытий, включающих нанопорошки диборида хрома, значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы. Увеличение массы никелевых покрытий через 1,5 ч при температуре 873 К в 4,12 раза, при 973 К в 5,07 раза и при 1073 К в 2,43 раза больше, чем для КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> (рис. 6, а). С увеличением температуры до 1173 К скорость окисления для всех исследуемых материалов увеличивается, причем для композиционных покрытий зависимость более крутая (рис. 6, б). Однако даже в этом случае при температуре 1173 К через 0,5 ч скорость окисления для композиционного покрытия с нанопорошком борида в 2,12 раза меньше, чем у никеля и в 1,17 раза меньше, чем у соединения КЭП Ni – МП CrB<sub>2</sub>, что свидетельствует о более высокой устойчивости его к газовой коррозии.

Результаты исследования износостойкости покрытий приведены на рис. 7. Можно видеть, что КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> превосходит по износостойкости остальные сравниваемые материалы, что свидетельствует о его более высоких эксплуатационных характеристиках.

### Изменение свойств КЭП Ni – CrB<sub>2</sub> при изотермическом отжиге

По данным работы [6], для получения композиционных электроосаждаемых покрытий с высокой твердостью после термической обработки в их состав необходимо ввести более 16,4 % (по массе) порошка диборида хрома, что недостижимо для исследуемых

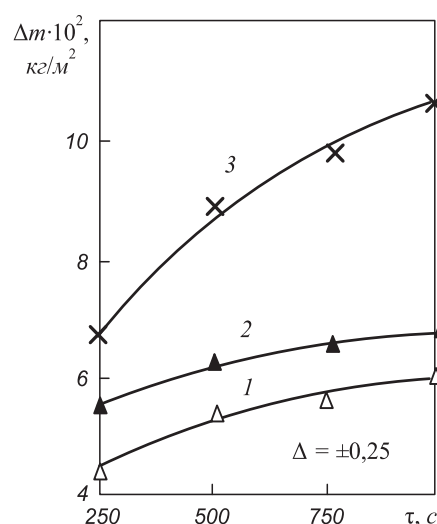


Рис. 7. Износостойкость КЭП Ni – CrB<sub>2</sub>:  
1 – КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub>; 2 – КЭП Ni – МП CrB<sub>2</sub>; 3 – Ni

КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> и Ni – МП CrB<sub>2</sub>, насыщение никелевой матрицы в которых происходит при содержании в ней диборида хрома соответственно 0,62 и 2,87 % (по массе). Однако и в этих ограниченных концентрационных условиях можно ожидать определенного улучшения физико-механических свойств композиционных электроосаждаемых покрытий в результате термической обработки, инициирующей в покрытии, по данным работы [6] следующие структурные и фазовые превращения: диффузионное растворение диборида хрома; образование твердого раствора хрома в никеле и боридов никеля, в частности, Ni<sub>3</sub>B; взаимную диффузию компонентов покрытия и подложки с образованием переходной зоны. Из работы [4] следует, что при использовании в КЭП нанодисперсной упрочняющей фазы эти структурные эффекты могут достигаться в более «мягких» температурно-временных условиях.

Образцы КЭП, содержащие 0,60 % (по массе) НП CrB<sub>2</sub> и 2,5 % (по массе) МП CrB<sub>2</sub>, помещались в кварцевые ампулы, вакуумировались и запаивались. После этого ампулы помещались в трубчатую электропечь, обеспечивающую скорость нагрева 0,1 °С/с до заданной температуры, где выдерживались при каждой температуре в течение 120 мин. Исследовалось влияние температурно-временных условий отжига на микротвердость, прочность сцепления со стальной подложкой, износостойкость КЭП. Результаты исследований представлены графически на рис. 8.

В интервале температур 473 – 1273 К повышение температуры отжига способствует увеличению микротвердости композиционного электроосаждаемого покрытия. Однако характер температурной зависимости микротвердости для исследуемых КЭП различен. Так, для КЭП Ni – МП CrB<sub>2</sub> (кривая 2, рис. 8, а) наблюдается монотонное возрастание микротвердости с 3,8 до 5,2 ГПа при повышении температуры отжига с 473 до 1273 К. Микротвердость КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub>

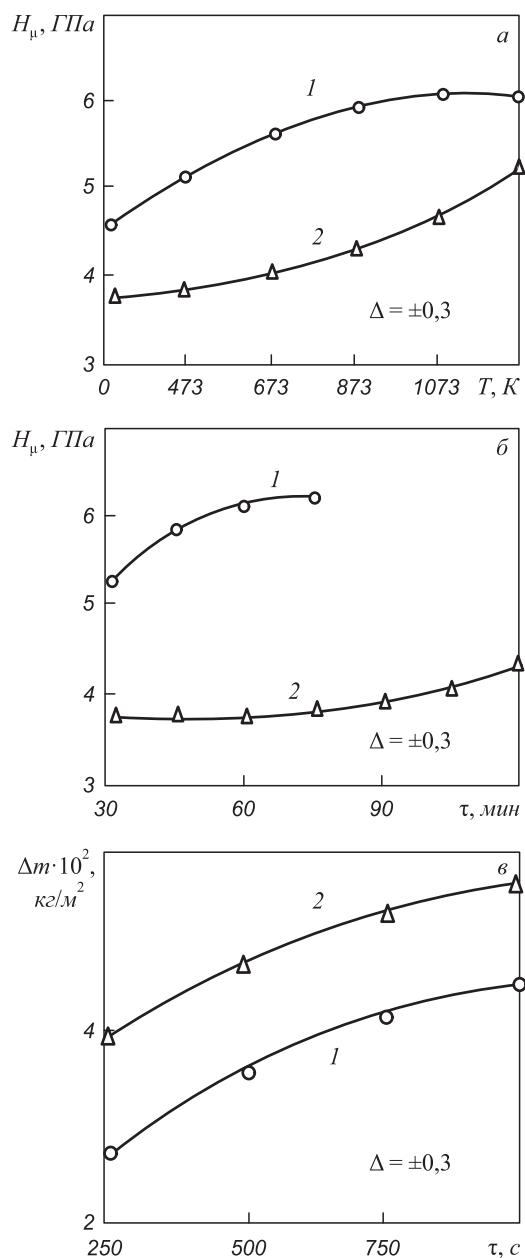


Рис. 8. Зависимость микротвердости КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> (1) и Ni – МП CrB<sub>2</sub> (2) от температуры отжига в вакууме в течение 2 ч (а); от продолжительности отжига в вакууме при температуре 873 К (б); отожженных в вакууме соответственно при температурах 873 и 1273 К в течение 75 и 120 мин (в)

(кривая 1, рис. 8, а) в интервале температур 473 – 873 К возрастает с 5,0 до 6,0 ГПа, а в интервале температур 873 – 1273 К практически не меняется. При этом для достижения максимальных значений микротвердости КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> достаточно отжига в течение 60 – 75 мин (кривая 1, рис. 8, б), в то время как для КЭП – МП CrB<sub>2</sub> необходим отжиг в течение 120 мин (кривая 2, рис. 8, б).

Прочность сцепления КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> с основой, отожженных в вакууме при температуре 873 К

в течение 75 мин, возрастала по сравнению с неотожженными КЭП практически в 1,4 – 1,5 раза и составила 46,8 – 50,0 МПа. Также отмечается повышение в 1,50 – 1,65 раза износостойкости отожженных КЭП (рис. 8, в). При этом потеря массы покрытий КЭП Ni – CrB<sub>2</sub> достигает минимума после термической обработки КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> при 873 К, а КЭП Ni – МП CrB<sub>2</sub> при 1273 К.

Полученный комплекс свойств КЭП Ni – НП CrB<sub>2</sub> позволяет рекомендовать их, в соответствии с предложенной в работе [9] классификацией, к использованию в следующих областях:

- для упрочнения деталей (валов, втулок, опор скольжения, шпинделей и др.), работающих на износ в условиях трения скольжения при средних (1,5 – 2,5 м/с) окружных скоростях и невысоких (5 – 6 МПа) удельных нагрузках;
- для упрочнения деталей, работающих на износ взамен традиционного хромирования в условиях постоянного ужесточения экологических требований;
- для антикоррозионной защиты деталей, работающих в агрессивных средах.

**Выводы.** Наносостояние диборида хрома обеспечивает при использовании его в технологии композиционного никелирования формирование мелкозернистой структуры и уменьшение внутренних напряжений. Закономерным следствием особенностей структуры композиционных покрытий с нанопорошком диборида хрома является улучшение их физико-механических свойств, проявляющееся в повышении твердости, сопротивления износу и коррозии в жидких и газовых средах. Изотермический отжиг композиционных покрытий способствует повышению прочности сцепления с основой.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. – 368 с.
2. Жуков М.Ф., Неронов В.А., Галевский Г.В. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. – Новосибирск: Наука. С. О., 1992. – 183 с.
3. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 11. С. 3503 – 3505.
4. Халдеев Г.В., Ягодкина Л.М., Попова Н.А. – В кн.: Сб. науч. тр. «Плазмохимические процессы в технологии нитридов». – М.: ИНХП АН СССР, 1984. С. 71 – 77.
5. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
6. Гуслиенко Ю.А., Лучка М.В., Яценский В.Н., Хриенко А.Ф. // Порошковая металлургия. 1989. № 3. С. 54 – 58.
7. Руднева В.В. // Вестник РАЕН: Проблемы развития металлургии в России. 2006. Т. 6. № 3. С. 63 – 68.