

SAT-LB-P-2-CT(R)-03

**COMPOSITE COATINGS BASED ON CHROME
WITH VARIOUS CARBON MODIFICATIONS**

Prof. Evgeny Vinokurov, Doctor of Sc.

Department of Analytical Chemistry, head of the Scientific
and Educational Center for Advanced Materials and Technologies,
D. Mendeleev University Chemical Technology of Russia, Moscow
e-mail: vin-62@mail.ru

Senior Lecturer, Roman Grafushin, PhD applicant

Department of Standardization and computer graphics,
D.Mendeleev University Chemical Technology of Russia, Moscow
e-mail: r-std@yandex.ru

Vera Makhina, PhD student

Department Innovative materials and corrosion protection, D.Mendeleev
University Chemical Technology of Russia
e-mail: frau.mahina@yandex.ru

Abstract: *The mechanical properties of composite coatings with chromium matrix obtained from a standard plating solution in the presence of dispersed phase of graphite (GK-3, C-1, spectrally pure graphite (SPG)) and nanosized carbon additives (ultradispersed diamonds (DNA), nanotubes of "Taunit-M" series) have been studied. The results of coating parameters investigation are presented: roughness (R_a), fracture toughness (K_{Ic}) and friction coefficient (f).*

Keywords: *composite electrochemical coating; chrome-graphite; chromium-carbone; roughness; friction coefficient; fracture toughness.*

ВВЕДЕНИЕ

Распространенным процессом в гальванотехнике является электролитическое хромирование. Это связано с уникальными свойствами хромовых покрытий, такими как высокая твердость, коррозионная стойкость и износостойкость. Покрытия на основе хрома применяются в машино- и авиастроении. Но процесс хромирования является сложным и обладает рядом отрицательных особенностей, в частности, - низким выходом по току.

В настоящее время усовершенствование хромовых покрытий представляет практический интерес. Модификацию покрытий с целью улучшения физико-механических свойств проводят посредством введения частиц твердой фазы в электролит хромирования (Grafushin, Vinokurov, Makhina, Burukhina, 2018), (Vinokurov, Orlova, Stepko, Bondar, 2014), (Narayan, Narayana, 1981).

Целью исследования является электроосаждение композиционных покрытий (КП) с повышенными функциональными свойствами из стандартного электролита хромирования в присутствии частиц различных модификаций углерода, таких как графит (марок ГК-3, С-1, графит спектрально чистый (ГСЧ)), нанотрубки серии «Таунит-М» (ТМ) и детонационные наноалмазы (ДНА).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Для получения КП использовали стандартный электролит хромирования (250 г/л CrO_3 , 2,5 г/л H_2SO_4). В качестве анода использовали свинцовые пластины. Раствор хромирования прорабатывали при плотности тока 4-6 А/дм² в течение четырех часов для образования в растворе ионов трехвалентного хрома, необходимых для нормального функционирования

электролита. Затем в проработанный раствор добавлялась дисперсная фаза (ДФ), характеристики частиц ДФ приведены в табл. 1.

КП получали на стальных пластинах размером 20x25 мм в цилиндрической ячейке при постоянном перемешивании. Осаждение покрытий толщиной 32 ± 2 мкм проводили при температуре 50°C , плотности тока 50 А/дм^2 .

Таблица 1. Характеристики дисперсной фазы

ДФ	Графит			Детонационный наноалмаз	Углеродные нанотрубки
	ГК-3	С-1	ГСЧ	ДНА	Таунит-М
Зольность, %	3,7	1	10^{-5}	< 1	< 1
Размер частиц, мкм	< 42	$6,1 \pm 2,3$	< 50	0,004 - 0,006	0,01 - 0,03
Удельная поверхность, м ² /г	0,91	1,27	-	295	270
Нормативный документ	ГОСТ 17022-81	ТУ 113-08- 48-63-90	ГОСТ 23463-79	ТУ РБ - 28619110.001-95	ТУ 2166-001- 02069289

Для установления влияния дисперсной фазы на свойства электролита хромирования исследовали окисляемость графита, определяя концентрацию шестивалентного хрома Cr (VI) в растворе хромовой кислоты до и после добавления ДФ. Измерения проводили в течение 16 дней при комнатной температуре, а также после продолжительной термообработки при 80°C . Концентрацию Cr (VI) определяли, используя йодометрический метод.

Исследования показали (табл. 2), что концентрация хромовой кислоты в растворе хромирования в присутствии ДФ остается постоянной во времени как при комнатной, так и при повышенной (80°C) температуре, что доказывает химическую устойчивость графитов.

Таблица 2. Концентрация Cr(VI) при добавлении ДФ.

ДФ	Раствор хромирования		C_{CrO_3} , моль/л				
	$\text{C}_{\text{ДФ}}$, г/л	C_{CrO_3} , г/л	До термообработки				После термообработки при 80°C в течение 5 часов
			0 дней	3 дня	7 дней	16 дней	
Графит марки ГК-3	10	250	2,46	2,33	-	2,49	2,51
	5	125	1,26	-	1,24	1,25	1,27
	2,5	62,5	0,63	-	0,62	0,62	0,62
	1,25	31,25	0,31	-	0,30	0,30	0,32

В ходе исследования влияния добавленной дисперсной фазы на выход по току (ВТ) хрома установлено, что постоянное перемешивание электролита хромирования без дисперсной фазы увеличивало выход хрома по току с 13% до 21%. Введение ДФ не оказывало принципиального влияния на ВТ хрома, который составил $21 \pm 2\%$.

Для исследования физико-механических свойств получаемых КП с углеродной дисперсной фазой (8 г/л) из стандартного электролита хромирования проводили измерение шероховатости с помощью профилометра TR100 и рассчитывали относительную шероховатость - шероховатость покрытия ($\text{Ra}_{\text{п}}$), отнесенную к шероховатости стальной подложки ($\text{Ra}_{\text{ст}}$).

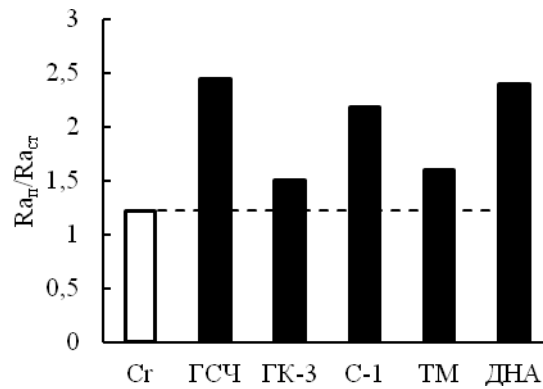


Рис. 1. Значения относительной шероховатости хромового покрытия и КП с добавлением дисперсной фазы

На рис. 1 видно увеличение относительной шероховатости КП по сравнению с хромовыми покрытиями без ДФ, что может являться следствием внедрения дисперсной фазы в металлическую матрицу хрома.

Недостатком хрупких материалов является низкая вязкость разрушения, поэтому контроль за этим параметром является важным аспектом в исследовании свойств поверхности.

Вязкость разрушения определялась с помощью ИФ метода (Indentation Fracture) на микротвердомере Shimadzu HMV-G21DT. В результате вдавливания индентора (алмазной пирамидки Виккерса) в поверхность образца с нанесенным КП при нагрузках от 100 до 500 г, образовывались радиальные трещины, далее измерялась их длина для расчёта критерия (K_{Ic}) вязкости разрушения (Soro, Lelait, Duysen, Zacharie, Stebut, 1998).

Влияние природы дисперсной фазы на вязкость разрушения КП представлено на рис. 2.

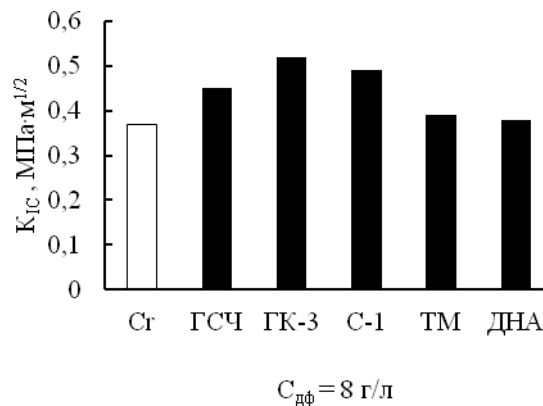


Рис. 2. Значения вязкости разрушения хромового покрытия и КП с добавлением дисперсной фазы

Значение K_{Ic} покрытий без добавления дисперсной фазы составило $0,37 \pm 0,05$ МПа·м^{1/2}. При добавлении графита в стандартный раствор хромирования наблюдается повышение вязкости разрушения получаемых покрытий: для ГК-3 в 1,4 раза, С-1 в 1,3 раза, ГСЧ в 1,2 раза. Для покрытий с ТМ и ДНА значения не отличаются от покрытий из чистого хрома.

Для определения коэффициента трения (f) пары сталь (HV = 4,6 ГПа) — образец с нанесенным покрытием (хром, КП хром-ДФ) использовалась машина трения универсальная МТУ-01.

При нагрузке 0,38 МПа пары трения приводили в соприкосновение при частоте вращения контртела 600 мин⁻¹ в условиях сухого трения и в условиях граничной смазки (моторное минеральное масло SAE 10W-30 (Ярнефть)) в течение 60 минут. Рассчитывали нагрузку по радиус пятна контакта ролика на неподвижном диске с покрытием. Влияние природы дисперсной фазы на коэффициент трения представлено на рис. 3.

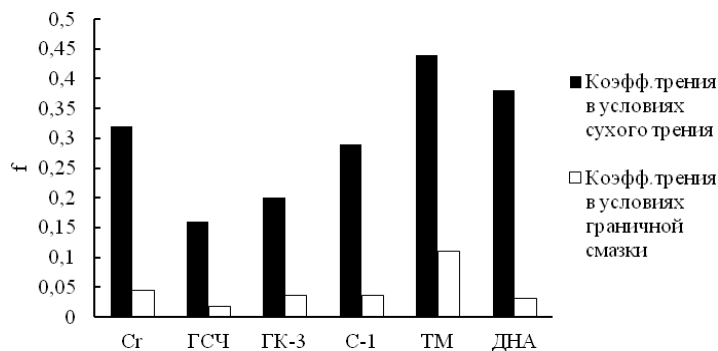


Рис. 3. Значение коэффициентов трения покрытий в условиях сухого и граничного трения

Установлено, что при добавлении в качестве дисперсной фазы графита марки ГК-3 и ГСЧ у полученных покрытий наблюдается наибольшее снижение значения коэффициента трения в условиях сухого трения (ГК-3 - до 0,2; ГСЧ - до 0,16), а при добавлении ТМ и ДНА в качестве дисперсной фазы происходит увеличение коэффициента трения (ТМ - до 0,44; ДНА - 0,38) по сравнению с покрытием из хрома ($f = 0,32$). В условиях граничной смазки коэффициент трения повышается в 2,5 раза у КП полученных с добавлением ТМ, и понижается в 2,5 раза у КП хром-ГСЧ. Для остальных рассмотренных КП коэффициент трения в условиях граничной смазки практически не отличается от хромовых покрытий без ДФ ($f = 0,045$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования было установлено, что:

- 1) добавление дисперсной фазы не влияет на концентрацию шестивалентного хрома в электролите хромирования;
- 2) дисперсная фаза, добавляемая в электролит хромирования, не влияет на выход хрома по току;
- 3) увеличение относительной шероховатости КП с ДФ по сравнению с хромовыми покрытиями может являться следствием внедрения дисперсной фазы в металлическую матрицу хрома;
- 4) добавление дисперсных частиц (ГК-3, С-1, ГСЧ) увеличивает вязкость разрушения покрытий относительно покрытий из чистого хрома;
- 5) добавление дисперсной фазы (ГК-3, С-1) в электролит хромирования значительно снижает коэффициент трения покрытий в условиях сухого трения и граничной смазки.

Исследование проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

REFERENCES

- Grafushin, R. V., Vinokurov, E. G., Makhina, V. S., Burukhina, T. F. (2018). Electrodeposition and physico-mechanical properties of composite coatings based on chrome with various carbon modifications. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 26(2), 26-32.
- Narayan, R., Narayana, B. (1981) Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings. *Electrochemical science and technology*, 128(8), 1704-1708.
- Soro, J. M, Lelait, L., Duysen, J. C., Zacharie, G., Stebut, J. (1998). Influence of substrate roughness and lateral spacing on morphology and brittleness of different Cr-C PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*, 98, 1490-1496.
- Vinokurov, E. G., Orlova, L. A., Stepko, A. A, Bondar, V. V. (2014). Synthesis and properties of inorganic composite coatings containing detonation nanodiamonds. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50(4), 480-483.