

УДК 621.793

В.А. Дуюнова¹, А.А. Никифоров¹, Ю.А. Теркулова¹, В.Н. Ярошевская¹, И.А. Козлов¹

ПУТИ КОРРЕКТИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ni–B

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-78-86

Химически осажденное никелевое покрытие, содержащее в составе атомы бора, по износостойкости и защитной способности не уступает хромовым покрытиям. Электролиты никелирования имеют высокую, по сравнению с электролитами хромирования, рассеивающую способность, что способствует равномерному распределению покрытия на деталях сложной конфигурации. Исследовано влияние корректировок электролита на внешний вид, микроструктуру и показатели микротвердости покрытия системы Ni–B, а также определен фазовый состав покрытий образцов до и после корректирования электролита. Разработанная технология корректирования отработанного раствора для химического нанесения покрытия системы Ni–B позволяет увеличить его производительность в процессе нанесения покрытия.

Ключевые слова: химическое покрытие, микроструктура, микротвердость, износостойкость, никель, бор, скорость осаждения, корректировка раствора.

V.A. Duyunova¹, A.A. Nikiforov¹, Yu.A. Terkulova¹, V.N. Yaroshevskaya¹, I.A. Kozlov¹

ELECTROLYTE CORRECTION METHODS FOR Ni–B CHEMICAL COATING SYSTEM

A chemically deposited nickel coating containing boron atoms is not inferior to chrome coatings in terms of wear resistance and protective ability. Nickel-plated electrolytes have a high, in comparison with chromium-plating electrolytes, scattering ability, which contributes to the uniform distribution of the coating on parts of complex configuration. The work investigated the effect of electrolyte adjustments on the appearance, microstructure and microhardness indicators of the Ni–B coating, and also determined the phase composition of the sample coatings before and after electrolyte adjustment. The developed technology for correcting the spent solution for the chemical coating of Ni–B makes it possible to increase its productivity during the coating process.

Keywords: chemical coating, microstructure, microhardness, wear resistance, nickel, boron, deposition rate, adjustment of the solution.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Современное развитие науки и техники требует разработки и внедрения эффективных технологических процессов, снижающих трудовые и материальные затраты, позволяющих получать надежные в эксплуатации высокопрочные материалы, способствующих улучшению условий труда и снижению нагрузки на очистные системы [1].

К одному из способов повышения ресурса деталей и узлов авиационной техники можно отнести нанесение защитных и функциональных покрытий. Для повышения твердости и износостойкости деталей в промышленности применяется процесс хромирования. Однако электролит хромирования является одним из самых токсичных электролитов в гальванотехнике. Кроме того, для процессов хромирования характерны

очень низкие показатели выхода металла по току (в производственных электролитах выход по току составляет 11–17%), следовательно, потери электроэнергии при хромировании составляют >80% [2]. Еще одна особенность процесса хромирования – крайне низкие значения рассеивающей способности стандартных электролитов хромирования. В глубоких пазах и отверстиях хромовое покрытие часто отсутствует. В настоящее время вследствие ужесточения требований по экологии применение соединений хрома запрещено, в связи с чем необходима разработка способов замены хромовых покрытий [3, 4].

Благодаря достаточно высокой твердости и склонности к самопассивации химические никелевые покрытия применяются для повышения поверхностной твердости [5]. Известны электролиты для получения никелевых покрытий, легированных оловом, индием, фосфором. Легирование существенно улучшает твердость и антифрикционные свойства химических покрытий. Перспективными с этой точки зрения являются покрытия на основе никеля (Ni), дополнительно содержащие в структуре бор (B), которые имеют высокую износостойкость и микротвердость [6–8].

Применение покрытия системы Ni–B, нанесенного химическим способом, может быть одним из способов исключения из гальванического производства соединений шестивалентного хрома [9]. Химически осажденное покрытие системы Ni–B по износостойкости и защитной способности не уступает уже известным и широко применяемым хромовым покрытиям [10, 11].

При этом покрытие системы Ni–B обладает аморфной структурой и представляет собой плохо упорядоченный перенасыщенный твердый раствор бора в гранецентрированной кубической решетке β-никеля (рис. 1). Слоистая структура покрытия объясняется изменением концентрации бора по толщине слоя осадка. Термообработка способствует образованию фазы Ni₃B в структуре и переходу покрытия из аморфного состояния в кристаллическое, что приводит к значительному повышению твердости покрытия [12].

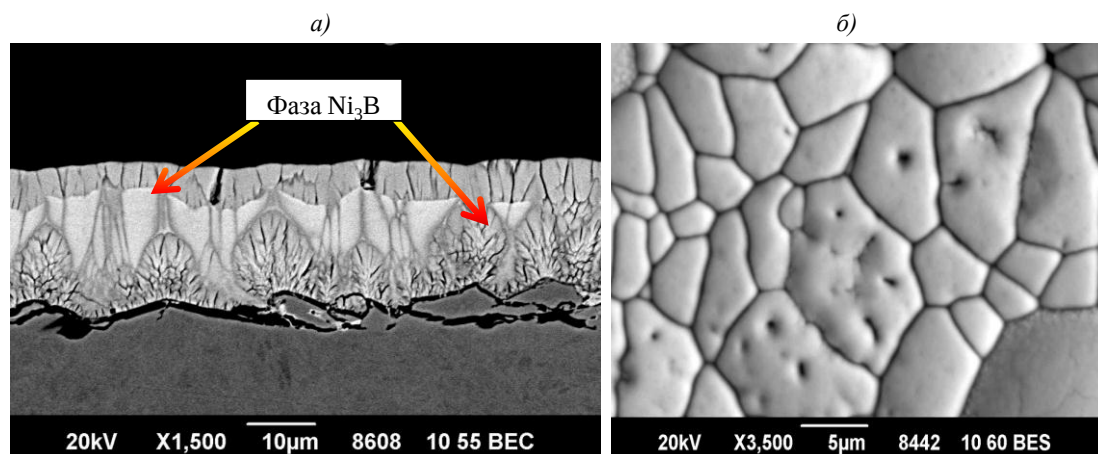
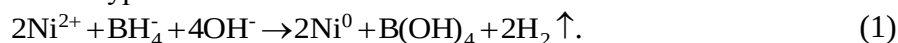


Рис. 1. Микроструктура (а) и морфология (б) поверхности химического покрытия системы Ni–B, содержащего фазу Ni₃B

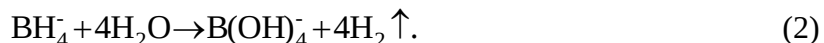
Электролиты для получения химических покрытий системы Ni–B содержат соль никеля, восстановитель на основе боргидрида щелочного металла, растворы для формирования щелочной среды электролита, комплексообразователь для замедления скорости восстановления металлического никеля, буферные и стабилизирующие добавки для улучшения характеристик раствора.

Суммарная реакция восстановления ионов Ni²⁺ до металлического никеля Ni⁰ в щелочной среде выражается уравнением



Осаждение никеля из борогидридных растворов для предотвращения гидролиза проводят в сильнощелочной среде при $\text{pH}=12\text{--}14$. Восстановление ионов Ni^{2+} сопровождается выделением водорода, который способен адсорбироваться в металлическую подложку. Масс-спектрометрические измерения показали, что одна половина водорода, образующегося при гидролизе, заимствуется из ионов BH_4^- , а другая – из воды [13].

В ходе никелирования 10–20% борогидрида натрия реагируют по уравнению реакции (1), а часть борогидрида неизбежно разлагается согласно следующему уравнению реакции:



Основной реакции восстановления ионов Ni^{2+} сопутствует не только каталитический гидролиз, но и реакция, приводящая к образованию бора в результате каталитического распада восстановителя при участии только протонов, источником которых является вода:



Содержание бора в осаждающемся никеле в зависимости от условий протекания процесса может изменяться от 0,1 до 48% (мольн.) [14].

Для нанесения покрытий системы Ni–В рекомендуется применять хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты, цитраты, тартраты, формиаты никеля. Изменение концентрации соли никеля от 10 до 40 г/л не оказывает существенного влияния на скорость процесса. С увеличением концентрации борогидрида натрия с 0,6 до 1,8 г/л возрастает скорость осаждения покрытий, однако стабильность раствора при температуре 90–95 °С снижается [15].

Стабилизирующие добавки обеспечивают максимальный выход металла. Одну из распространенных групп стабилизаторов составляют органические соединения двухвалентной серы, которые отдельно или совместно с борогидридами или боразотсодержащими соединениями добавляют в растворы. Другая группа стабилизаторов – неорганические соли и оксиды. Стабильность растворов повышается также при добавлении в растворы некоторых соединений с As, Sb, Sn, Fe, Pd, Tl, Cd.

В качестве комплексообразующей добавки используется главным образом этилендиамин. Увеличение молярного соотношения концентрации этилендиамина и хлористого никеля с 3:1 до 10:1 увеличивает скорость осаждения покрытия, которая достигает 25 мкм/ч [16].

Стабилизирующие добавки позволяют также повысить коэффициент использования восстановителя. Наибольший выход никеля по борогидриду достигается при использовании этилендиамина при совместном применении с сегнетовой солью. Каждой концентрации гидроксида натрия соответствует оптимальная концентрация этилендиамина, при которой толщина осадка и выход никеля максимальны.

Основным недостатком борогидридных растворов является необходимость поддержания сильнощелочной среды для избежания гидролиза борогидрида, снижающего коэффициент его использования. Осаждение покрытий из борогидридных электролитов возможно лишь при $\text{pH}=11\text{--}14$. При $\text{pH}<10$ электролит разлагается, начинается процесс распада борогидрида натрия с выделением водорода и потерей работоспособности электролита.

Для поддержания pH раствора в заданных пределах используются буферные добавки на основе солей органических кислот [17]. Именно поэтому эти растворы пригодны только для материалов, устойчивых к воздействию щелочи. Высокая температура (90–95 °С), необходимая для достаточной скорости протекания процесса, также ограничивает использование материалов для металлизации этим способом.

Основной проблемой для распространения применения износостойкого покрытия системы Ni–В является нестабильность используемых растворов. Это приводит к увеличению количества отработанных электролитов на гальванических производствах и дополнительной нагрузке на очистные системы [18]. В связи с этим представляется актуальной задача разработки технологии нанесения покрытия системы Ni–В с применением электролита, работоспособного в течение длительного времени без потери стабильности за счет предложенной системы корректирования и поддержания оптимальной концентрации комплексов никеля, буферизирующих добавок и восстановителя.

Материалы и методы

Для отработки технологии корректирования взят за основу базовый состав электролита, г/л:

Никель двухлористый 6-водный	30
Гидроксид натрия	40
Натрий борогидрид	1
Этилендиамин	20
Тиомочевина	0,0015
Сегнетова соль	25

Для отработки технологии нанесения покрытия системы Ni–В изготовлены образцы из стали 30ХГСА размером 100×50×2 мм. Для обеспечения наилучшей прочности сцепления покрытия образцы подвергались пескоструйной обработке корундовым порошком марки F120 при давлении от 0,3 до 0,4 МПа.

Температура электролитов для получения покрытий составляла 85–90 °С, плотность загрузки 1 дм²/л, рН электролита – не менее 11–13. Указанные технологические параметры являются наиболее оптимальными с точки зрения скорости осаждения покрытий, которая для покрытия системы Ni–В составляет 16–19 мкм/ч.

Выбрана следующая технологическая схема получения покрытий системы Ni–В: пескоструйная обработка → обезжиривание → активация → нанесение химических покрытий → термическая обработка покрытий.

Для повышения значений микротвердости покрытий проводили их термообработку при температуре 300 °С в течение 1 ч.

Толщину формируемых покрытий системы Ni–В определяли с помощью гравиметрического метода (ГОСТ 9.302–88). В работе использовали аналитические весы GR-200. Относительная погрешность метода составляла 0,0002 г.

При определении массовой доли никеля и бора в покрытии применяли метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Исследование состава проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Agilent 5100 ICP-OES.

Для изучения фаз, входящих в структуру покрытия, использовали дифрактометр Panalytical Empyrean. Исследование микроструктуры покрытия проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7600F на нетравленных микрошлифах с торцевой поверхности стальной пластины.

Химический анализ концентрации боргидрида и боратов в электролите проводили титрометрическим методом, а концентрации ионов никеля – колориметрическим методом.

Микротвердость определяли по ГОСТ 9450–76 вдавливанием четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136 градусов в поверхность образца (микрошлифа) из стали 30ХГСА с покрытием системы Ni–В толщиной 16–19 мкм при нагрузках 5 Н на микротвердомере DM8.

Результаты и обсуждение

Исследование влияния добавки компонентов исходного раствора на работоспособность отработанного электролита при повторном нанесении покрытия проводили в отработанном растворе для химического нанесения никелевых покрытий после обработки стального образца площадью 1 дм² в 1 л электролита в течение 1 ч.

Исследования показали, что введение в раствор компонентов, расходуемых в результате химических реакций (1) и (3), приводит к выпадению осадка и полной потере работоспособности раствора. Наилучшие результаты получались при введении в электролит раствора соли основного металла в виде хлористого никеля в комплексе с этилендиамином и калий-натрий виннокислым 4-водным. Восстановитель (борогидрид натрия) добавляется в отработанный электролит, предварительно растворенный в растворе щелочи с молярной концентрацией 2 М, так как с борогидридом процесс осаждения покрытия может протекать лишь в сильнощелочной среде. В отработанный электролит также вводится стабилизатор (тиомочевина) с целью снижения вероятности объемного разложения раствора. Данные компоненты следует растворять в предварительно охлажденном электролите. Раствор борогидрида натрия с щелочью вводится непосредственно перед началом процесса осаждения.

Процесс ведется при температуре 85–90 °С. В отработанный холодный электролит последовательно вводят корректирующие составы на основе комплексных соединений никеля Ni²⁺, раствор восстановителя в сильнощелочной среде и раствор со стабилизатором, после чего полученный электролит нагревают до рабочей температуры. Плотность загрузки электролита для химического нанесения покрытия системы Ni–В составляет 1 дм² на 1 л.

Эффективность корректирования заметно повышается при удалении из электролита борат-ионов, которые образуются в процессе восстановления борогидрида и способствуют снижению pH раствора за счет его буферизации.

Добавление соединений щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺) способствует образованию нерастворимых соединений с боратами и удалению их из электролита фильтрованием.

В работе исследовано влияние количества корректировок на внешний вид и микроструктуру покрытия системы Ni–В, а также определен фазовый состав покрытий образцов (металлографическое и рентгеноструктурное исследование) до и после корректирования электролита.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик покрытий является их микротвердость. Для обеспечения микротвердости >1000 HV (микротвердость хромового покрытия) минимальное содержание бора в покрытии должно быть не менее 4,5% (по массе) [19]. Согласно данным научно-технической литературы [3], у не подвергшихся термообработке покрытий, содержащих 4,5% (по массе) бора, микротвердость составляет 610 HV. Изотермический нагрев покрытий при температуре 150–300 °С (с часовой выдержкой) увеличивает микротвердость покрытий до 1100 HV. Дальнейшее повышение температуры нагрева в диапазоне 300–400 °С приводит к некоторому снижению микротвердости. После нагрева в диапазоне температур 400–550 °С микротвердость покрытия вновь возрастает, что обусловлено дисперсионным твердением при выделении фаз Ni₂B и Ni₃B; снижение твердости после максимумов происходит вследствие снятия внутренних напряжений при частичной коагуляции выделившихся фаз [20–23].

Проведен химический анализ покрытия, осажденного после каждой корректировки, на содержание в нем бора методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Зависимость микротвердости покрытия системы Ni–В от содержания в нем бора и количества корректировок электролита показана на рис. 2.

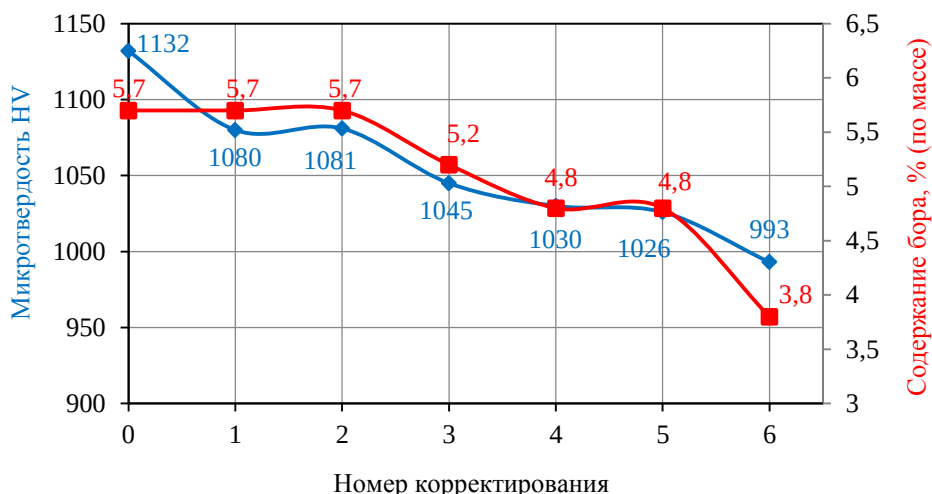


Рис. 2. Зависимость микротвердости покрытия системы Ni-B от содержания в нем бора и количества корректировок электролита

Содержание бора в покрытии, осажденном из электролита Ni-B, до его корректирования и после пяти корректировок остается >4,5% (по массе). После пятого корректирования содержание бора в покрытии уменьшается до 3,8% (по массе), что сопровождается снижением значения микротвердости покрытия <1000 HV. Для сохранения в покрытии достаточного количества бора допускается не более пяти корректировок.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности образцов с покрытием системы Ni-B до и после корректирования.

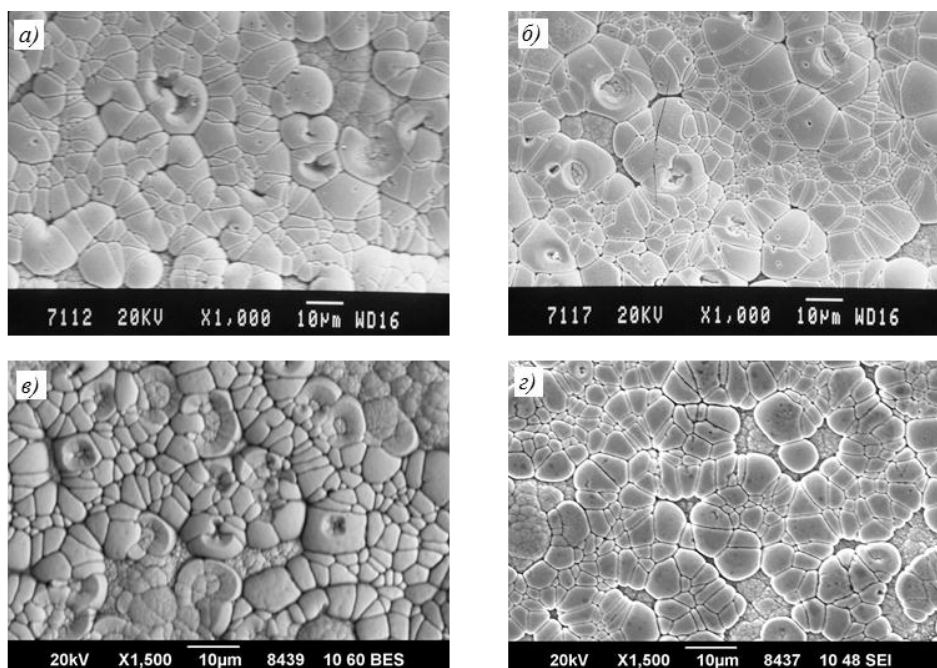


Рис. 3. Морфология поверхности стальных образцов с покрытием системы Ni-B до корректирования электролита (a), после первого (б), пятого (в) и шестого (г) корректирования электролита

Поверхность покрытия системы Ni-B, нанесенного в электролите для химического никелирования до и после его (электролита) корректирования, характеризуется столбчатой структурой и имеет схожий рельеф, что свидетельствует о минимальном

влиянии технологии корректирования электролита на структуру и морфологию поверхностного слоя осаждаемого покрытия.

Микрошлифы стальных образцов с покрытием системы Ni–В до и после корректирования электролита представлены на рис. 4.

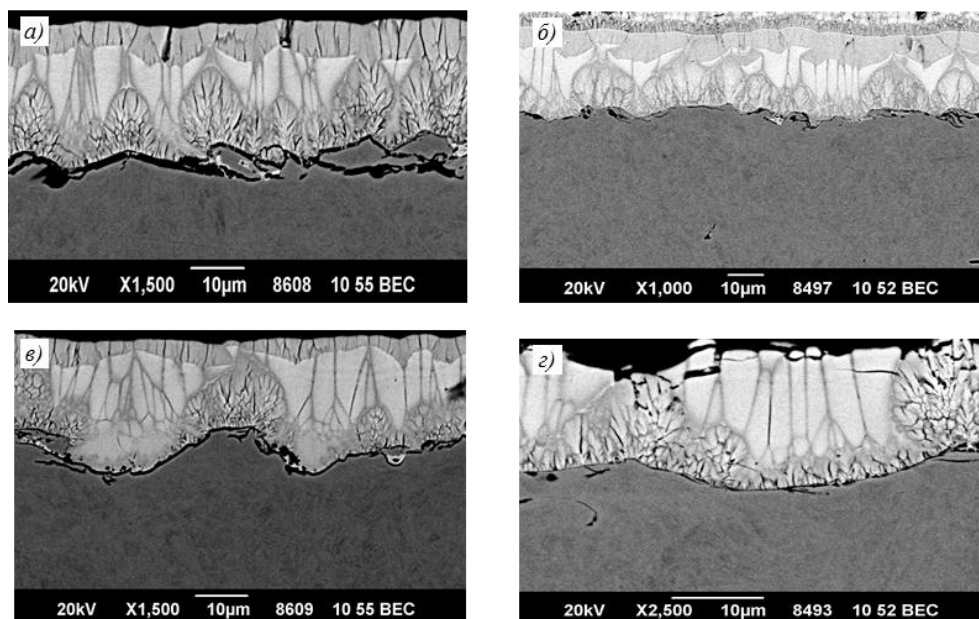


Рис. 4. Микрошлифы стальных образцов с покрытием системы Ni–В до корректирования электролита (а), после первого (б), пятого (в) и шестого (г) корректирования электролита

Покрытие системы Ni–В имеет плотную структуру, хорошее сцепление со стальной основой (повторяется рельеф основы и сохраняется толщина на всей протяженности шлифа). В процессе корректирования электролита постепенно снижается содержание бора в составе покрытия, что приводит к уменьшению содержания упрочняющей фазы Ni_3B в покрытии, прежде всего в поверхностном слое (рис. 3, г).

Рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Panalytical Empyrean позволил определить фазовый состав покрытия системы Ni–В до и после корректирования электролита для нанесения данного покрытия. На рис. 5 представлены спектры образцов до корректирования электролита для нанесения покрытия системы Ni–В и после первого и пятого корректирования.

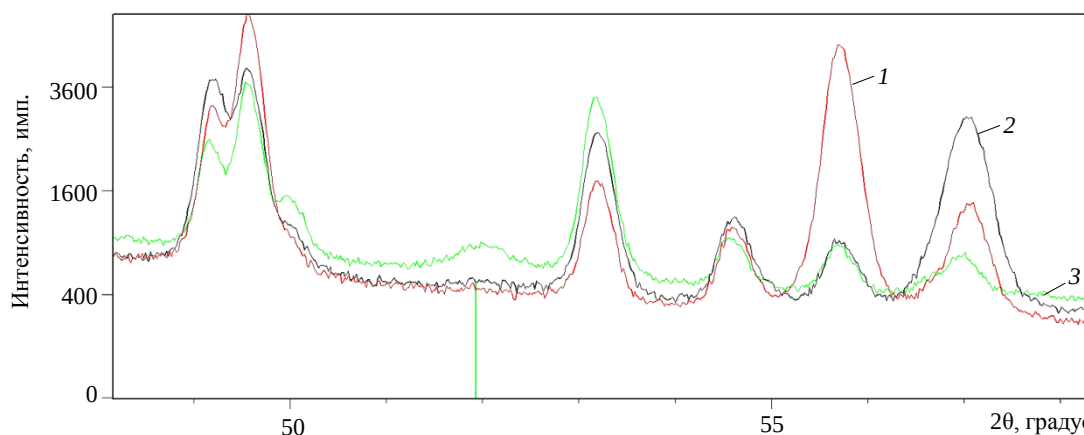


Рис. 5. Дифракционные спектры образцов с покрытием системы Ni–В без корректирования электролита (1) и после первого (2) и пятого (3) корректирования электролита

Спектры образцов до и после корректирования электролита совпадают, что свидетельствует о наличии одних и тех же фаз во всех образцах. Анализ дифракционного спектра образца 1 показал наличие одной фазы Ni_3B . В образце 2 основной фазой является фаза Ni_3B , а дополнительной фазой – твердый раствор на основе $\gamma\text{-Ni}$, что может быть обусловлено незначительным снижением микротвердости. Дополнительная фаза – в следовых количествах. В образце 3 количество фазы $\gamma\text{-Ni}$ больше, чем в образце 2.

Из результатов исследований поверхности образцов и рентгеноструктурного анализа следует, что спектры образцов до и после корректирования электролита совпадают, – это свидетельствует о сходимости фазового состава никелевых покрытий, полученных в процессе разработки технологии корректирования электролита для химического нанесения покрытия системы Ni-B .

Заключения

Разработана система корректирования отработанного электролита для химического нанесения покрытия системы Ni-B , которая обеспечивает пятикратное восстановление базового раствора. Корректирование следует осуществлять комплексными корректирующими растворами в строгой последовательности введения компонентов.

Свойства получаемых покрытий системы Ni-B из восстановленного раствора не уступают базовым характеристикам: содержание бора в структуре покрытия остается $>4\%$ (по массе), микротвердость покрытия $>1000\text{ HV}$, а скорость осаждения покрытия – на уровне 16–19 мкм/ч.

По внешнему виду и прочности сцепления со сталью 30ХГСА покрытия системы Ni-B из восстановленного раствора соответствуют требованиям ГОСТ 9.301–86 и ГОСТ 9.302–88.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
2. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, Лен. отд-е, 1981. 269 с.
3. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование: приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». М.: Глобус, 2007. С. 21.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. №6. С. 70–81.
6. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
7. ГОСТ 9.303–84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. М.: Стандартинформ, 2008. 45 с.
8. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н., Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 192 с.
9. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. №1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
10. Рябов Д.К., Колобнев Н.И., Самохвалов С.В., Махсидов В.В. Влияние предварительного естественного старения на свойства сплава 1913 в искусственно состаренном состоянии // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 8–11.

11. Рябченков А.В., Велемицина В.И. Химическое никелирование как средство защиты перлитных сталей от высокотемпературной газовой коррозии. Внутренние напряжения никель-фосфорных покрытий и их влияние на усталостную прочность стали // Труды ЦНИИТМАШ. 1961. №22. С. 22–23.
12. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое осаждение сплавов. М.: Машгиз, 1961. 110 с.
13. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник: в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
14. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.
15. Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве / под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2007. 157 с.
16. Вишенков С.А., Каспарова Е.В. Повышение надежности и долговечности деталей машин химическим никелированием. М.: Машгиз, 1963. 206 с.
17. Taheri R., Oguocha I.N.A., Yannacopoulos S. The tribological characteristics of electroless Ni–P coatings // Wear. 2001. Vol. 249. P. 389–396.
18. Staiaa M.H., Puchia E.S., Castroa G., Ramirez F.O., Lewis D.B. Effect of thermal history on the microhardness of electroless Ni–P // Thin Solid Films. 1999. Vol. 355–356. P. 472–479.
19. Твердые, износостойкие гальванические покрытия. М.: Машиностроение, 1976. 135 с.
20. Инженерная гальванотехника в приборостроении / под ред. А.М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
21. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель–фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 313 с.
22. Виноградов С.С., Теркулова Ю.А., Курдюкова Е.А., Никифоров А.А. Износостойкое, антифрикционное и фреттингостойкое покрытие на основе Ni–B // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №1. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-2-2.
23. Шестаков И.И., Вознесенская Н.М., Тонышева О.А. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства высокопрочной коррозионностойкой стали марки 17X13H4K6CAM3ч // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №6 (42). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-2-2.