

УДК 540.185; 621.793

Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина, С. В. Водопьянова,
Р. С. Сайфуллин, В. В. Жилияков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, никель, дисперсная фаза, износостойкость, микротвердость.

Приводятся результаты исследований по получению композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с металлической матрицей. В качестве дисперсной фазы (ДФ) использовались частицы веществ различной химической природы. Определены эксплуатационные свойства никелевых покрытий с частицами различной природы. Показано, что эти частицы улучшают эксплуатационные характеристики покрытий.

Keywords: composite electrochemical composite coatings, nickel dispersion phase, wear resistance, microhardness.

The results of research on the production of electrochemical composite coatings (ECC) of metal matrix. As the dispersed phase (DPh) were used particles of substances of different chemical nature. Defined performance properties of nickel coatings with particles of different nature. It is

Введение

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий сосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Хорошо известно, что структура и морфология, а соответственно, и механические свойства композиционных материалов зависят от количества и вида частиц, внедрившихся в металлическую матрицу [1]. Включаясь в покрытия, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых видов композиционных покрытий и поиск путей управления их свойствами является важной научно-технической задачей.

Целью данной работы являлось определение износостойкости композиционных электрохимических никелевых покрытий.

Износостойкость КЭП иногда в несколько раз выше, чем износостойкость чистых покрытий [2, 9]. Оптимальные размеры и концентрация твердых частиц в покрытии оказывают благоприятные условия на создание износостойких вторичных структур на поверхности трения.

Известно, что повышение твердости гальванических покрытий на 10 – 20% часто приводит к многократному повышению их износостойкости. Однако увеличение твердости иногда сопровождается повышением хрупкости или внутренних напряжений покрытий [2].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Для исследования процесса нанесения КЭП с матрицей из никеля использовали два электролита

следующего состава, г/дм³: 1. NiSO₄·7H₂O 70-75; Na₂SO₄·10H₂O 40-50; H₃BO₃ 20-25; NaCl 5-7; pH 5,8; 2. NiSO₄·7H₂O – 150; (NH₄)₂SO₄ – 4,5; NH₄Cl – 6.

В качестве ДФ использовали нанопорошок Al₂O₃. Он изготовлен в соответствии ТУ 1791-002-36280340-2005: S_{уд} = 21 м²/г; средний размер частиц составляет 30 нм; В (бор)–аморфный порошок серовато-черного цвета, состав (масс.%): В – 99,9; SiC (ТУ-40-18ПТ-0003-88, хим. состав: SiC – 91,8 %масс, Cсвоб. – 0,42 %, Siсвоб – 3,5 %, SiO₂ – 4,1 %, фазовый состав, %масс: β-SiC – 58, α-SiC – 42, удельная поверхность, м²/г 20,8). Концентрация ДФ составляла 3–50 г/дм³.

КЭП получали из электролита, модифицированного ДФ. Покрытия наносили на стальные пластины площадью 8 см², подготовленные известными методами [3]. Анодом служили никелевые пластины. Использовали постоянное перемешивание магнитной мешалкой. Покрытия наносили при плотности тока 1,5 и 2 А/дм². Толщина покрытий составляла 20 и 100 мкм. Массовое содержание частиц в покрытиях определяли гравиметрически (косвенным методом) [1].

Износостойкость покрытий определяли трением испытуемого и эталонного образцов о поверхность с закрепленными на ней абразивными частицами при статической нагрузке P = 0,94 МПа и отсутствии нагревания, в соответствии с ГОСТом 17367-71. Эталоном служила никелированная поверхность.

Определение микротвердости покрытий производили в соответствии с ГОСТом 9450 – 76. Микротвердость определяли на приборе ПМТ-3. Допускаемая нагрузка подбиралась так, что толщина образца должна быть больше диагонали отпечатка в 1,5 раза. Испытание образцов проводилось под постоянной нагрузкой 20 г.

Результаты и их обсуждение

Образование КЭП с нанодисперсными частицами должно обеспечивать более значительное улучшение эксплуатационных характеристик по-

крытий даже при малых долях включения первых, благодаря их равномерному распределению в матрице. На количество включений частиц в никелевые покрытия влияет их предварительная обработка в различных средах [4].

Частицы оксида алюминия включаются в покрытия от 2-6 % масс при концентрации их в первом электролите 5-35 г/дм³. Количество включения частиц карбида кремния при указанной концентрации составляет 0,5-1,5 масс.%. С целью увеличения содержания включений карбида кремния в никелевой матрице необходимо модифицировать их поверхность. Это должно способствовать усилению адгезии порошка к электроду. В связи с этим частицы SiC выдерживали в 3% растворе серной кислоты в течении двух часов при нагревании. Затем их отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH промывных вод 6-7 ед. и высушивали в сушильном шкафу при температуре 200°C в течении двух часов. После обработки их вводили в электролит в количестве 3-50 г/дм³. Покрытия, полученные из электролитов-суспензий с модифицированными частицами, качественные с зеленоватым оттенком. Количество включений частиц при этом повышается в 2-3 раза в покрытии никелем.

Из литературы [5] известно, что частицы карбида кремния имеют отрицательный заряд, что тормозит их адгезию и одновременно их включение в покрытия. После обработки частиц SiC в растворе серной кислоты, уменьшается отрицательный поверхностный заряд, и их доля в никелевом покрытии увеличивается. Кроме того, в порошке карбида кремния есть примеси SiO₂. [4] Возможно происходит адсорбция ионов водорода на поверхности SiO₂, что приводит к уменьшению отрицательного заряда поверхности и увеличению адгезии их на поверхности катода.

Используя частицы ДФ различной природы и размеров при получении КЭП можно модифицировать матрицу для различных целей, в частности повышение прочности покрытий. Упрочнение покрытий происходит лишь при концентрации частиц Al₂O₃ и SiC 25 г/л в электролите-суспензии, их максимальный упрочняющий эффект равен 0,116 и 0,208 мкм, которые входят в требуемый предел.

Было проведено определение микротвердости на приборе ПМТ-3. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость микротвердости никелевых покрытий, полученных из электролита-суспензии от природы и концентрации частиц ДФ

	Микротвердость, МПа
Ni	2159
Ni-Al ₂ O ₃ 25 г/л	2996
Ni – SiC 25 г/л	2087
Ni– SiC и Al ₂ O ₃ 25 г/л	2485
Ni–SiC – 15 г/л и Al ₂ O ₃ – 25 г/л	2448
Ni– SiC – 25 г/л и Al ₂ O ₃ - 15 г/л	2324

Как видно из таблицы 1, поликомпозиционные покрытия Ni-SiC-Al₂O₃ обладают повышенной микротвердостью по сравнению с контрольными никелевыми покрытиями и монокомпозиционными покрытиями Ni – SiC. Повышение микротвердости, помимо упрочнения, обусловленного твердостью самой армирующей фазы, можно объяснить уменьшением размера зерна никеля.

Оценивали износостойкость по потере массы с поверхности образца. Результаты представлены в таблице 2.

Износостойкость контрольного никелевого покрытия составляет 19,8 мг.

Таблица 2 – Износ никелевых покрытий, полученных из электролита-суспензии 1 в зависимости от концентрации и природы ДФ

	Δm, мг
Ni-Al ₂ O ₃ 25 г/л	16,2
N– SiC 25 г/л	14,4
Ni– SiC и Al ₂ O ₃ 25 г/л	15,8
Ni–SiC – 15 г/л и Al ₂ O ₃ – 25 г/л	13,1
Ni– SiC – 25 г/л и Al ₂ O ₃ - 15 г/л	17,2

Из таблицы 2 видно, что все покрытия с ДФ оказались более стойкими к износу по сравнению с контрольным никелевым покрытием. Возможно, увеличение износоустойчивости связано с тем, что сами частицы очень прочные и внедряются в границы по краям кристаллитов Ni.

Содержание частиц бора в покрытиях, полученных из электролита 2, при концентрации 3 г/л составляет 2 % масс., при 5 и 10 г/л величина a_m возрастает до 3,0– 4,0 % масс. Более качественные покрытия получают при концентрации частиц бора в электролите 3 и 5 г/л. Покрытия имеют темно-серый цвет, без дендритов, поверхность шероховатая. Концентрация частиц бора 10 г/л приводит к получению покрытий с образованием дендритов по их краям. С ростом концентрации ДФ частицы более равномерно располагаются по поверхности. На микротвердость никелевых покрытий с включениями частиц бора воздействует термообработка (рис. 1).

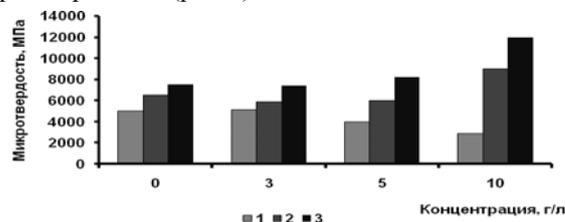


Рис. 1 – Микротвердость никелевых покрытий, полученных их электролита 2 в зависимости от концентрации ДФ В (бора) и термообработки. Температура обжига, °С: 1 – 0; 2 – 700; 3 – 1000

Из рис 1 видно, что повышение температуры обжига никелевого покрытия до 1000°C увеличивает микротвердость в 1,7 раза по сравнению с контрольными никелевыми

покрытиями. Известно из литературы [6-8], что при высоких температурах (1000-1050°C) образуются бориды никеля, которые, видимо, и оказывают влияние на микротвердость.

На рис. 2 представлены данные по износу никелевых покрытий.

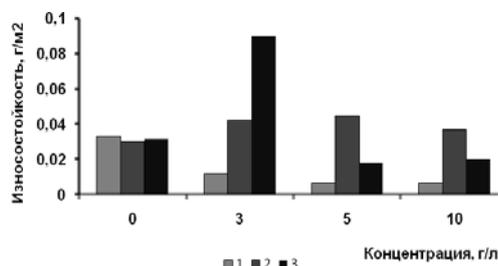


Рис. 2 – Износ никелевых покрытий, полученных их электролита 2 в зависимости от концентрации ДФ В (бора) и термообработки. Температура обжига, °С: 1 – 0; 2 – 700; 3 – 1000

Из рисунка видно, что износостойкость КЭП Ni–В без термообработки увеличивается почти от 6 до 4 раз по сравнению с износостойкостью контрольных никелевых покрытий. В то время как термообработка покрытий приводит к повышению их стойкости к износу при температуре 1000 °С и концентрации ДФ в электролите-суспензии 5 и 10 г/л в 2 раза по

сравнению с контрольными никелевыми покрытиями, что коррелируется со значениями микротвердости этих осадков.

Таким образом, частицы карбида кремния и бора способствуют повышению микротвердости и снижению износа никелевых покрытий.

Литература

1. Э. А. Павлатоу. Н. Спиреллис, Электрохимия, 44, 6, 804-810 (2008)
2. Р.С. Сайфуллин, Неорганические композиционные материалы. Химия, Москва 1983. 304 с.
3. А.И.Левин, А.В. Помосов. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. Metallurgia, Москва, 1979. 311с.
4. Е.Р. Фомина, Р. С. Сайфуллин, Г. Г. Мингазова Вестник КГТУ, 5, 136-142 (2010)
- 5 Д. К. Раманаускене, Н. С. Перене, Л. М. Слурукайте, Тр. АН Лит. ССР, 11, 17 – 21 (1975)
6. А.Н Минкевич. Диффузионные боридные слои на металлах. Химия, Москва, 1961. 459с
7. Блок Н.И. Докл. АН СССР, 113, 811-813 (1951).
8. Н.И. Тимофеева, М.Х. Левинская, З.И. Крайнова Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 6, 9, 1613-1615 (1970)
9. Е.Р. Фомина, Р. С. Сайфуллин, Г. Г. Мингазова, С.В. Водопьянова, В.В. Жилияков Вестник КГТУ, 11, 249-251 (2011)

© Г. Г. Мингазова – к.х.н., доц. каф. ТНВМ КНИТУ, Mingazova_gg@mail.ru; Р. Е. Фомина – к.х.н., доцент той же кафедры; С. В. Водопьянова – к.х.н., доцент той же кафедры; Р. С. Сайфуллин – д.т.н., профессор той же кафедры; В. В. Жилияков – к.т.н, доцент той же кафедры.