

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 соосаждаются 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: Суд = 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 покрытий 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°С 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-Al ₂ O ₃							

обладают повышенной микротвердостью по сравнению с контрольными никелевыми покрытиями и моноконпозиционными 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

Концентрация ДФ (г/л)	Износ (мг)
Ni-Al ₂ O ₃ 25	16,2
Ni-SiC 25	14,4
Ni-SiC и Al ₂ O ₃ 25	15,8
Ni-SiC – 15	13,1
Ni-SiC – 25	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 am 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 из электролита 2 в зависимости от концентрации ДФ В (бора) и термообработки. Температура обжига, 0С: 1 – 0; 2 – 700; 3 – 1000 Из рис 1 видно, что повышение температуры обжига никелевого покрытия до 10000С увеличивает микротвердость в 1,7 раза по сравнению с контрольными никелевыми покрытиями. Известно из литературы [6-8], что при высоких температурах (1000-1050°С) 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 из электролита 2 в зависимости от концентрации ДФ В (бора) и термообработки. Температура обжига, 0С: 1 – 0; 2 – 700; 3 – 1000 Из рисунка видно, что износостойкость КЭП Ni-B 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 0С 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.