Введение Важное значение в гальванотехнике имеет разработка новых видов покрытий, обладающих повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью и другими эксплуатационными свойствами. Износ конструкционных сплавов является главным фактором снижения надежности и срока службы деталей. Износ деталей машин при трении приводит к большим затратам на ремонт, изготовлению запасных деталей, простоя оборудования во время ремонта. В связи с этим созданию материалов, обладающих высокой износо- и коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения, уделяется большое внимание. Получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих такими свойствами, является одним из направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных видов и размеров. Включаясь в покрытия, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные) [6]. Известно [1,2], что на процесс образования КЭП влияет много факторов, одним из которых является природа дисперсной фазы. Перспективным дисперсным материалом могут стать углеродные частицы, обладающие уникальными свойствами, такими как стойкость к высоким температурам, высокая электропроводимость и химическая стойкость практически к любым агрессивным водным растворам. Как известно из литературных данных [3], благодаря этим свойствам углерод применяется в различных отраслях промышленности, в том числе, как твердый смазочный материал в антифрикционных покрытиях, которые значительно снижают износ и повышают надежность работы узлов и механизмов. Высокие смазочные свойства углерода объясняются его слоистой структурой. Параллельные слои связаны более слабыми межмолекулярными Ван-дер-Ваальсовыми силами, поэтому графит мягок и легко расслаивается. Целью данной работы является исследование процесса электроосаждения никеля в присутствии углеродной фазы. Экспериментальная часть Методика эксперимента Исследования проводили с использованием аммонийного электролита никелирования следующего состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 80 – 150; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2,5 – 4,5; NH_4Cl – 3,25 – 6. Режим электролиза: $\text{pH}=4,5-6,4$; $t=25-30$ °C; катодная плотность тока = 2 А/дм²; постоянное перемешивание магнитной мешалкой с частотой вращения 60 об/мин. В качестве дисперсной фазы для модифицирования электролита выступал углерод технический (сажа) – порошок, имеющий черный цвет, в состав которой входят (вес в %): углерод 89-99; водород 0,3-0,5; кислород 0,1 – 1,0; сера 0,1-1,1; минеральные вещества до 0,5; размер частиц 8 – 40 нм. Для лучшего смачивания частиц углерода их поверхность обрабатывали этиловым спиртом, смешивали с электролитом, тщательно перемешивали. Измерение pH в объеме электролита и суспензий производилось с помощью прибора pH-метра в

течение 4 минут до стабилизации показаний. Покрытия, предназначенные для анализа, получали из электролита, модифицированного ДФ. Концентрация частиц в электролите составляла от 3,0 до 25 г/л. Покрытия наносили на стальные пластины площадью 8см^2 , подготовленные известными методами [4]. В качестве анодов служили никелевые пластины. Толщина покрытий составляла 20 мкм. Выход никеля по току измеряли кулонометрически по методике [4]. Количество включений дисперсной фазы в покрытиях определяли косвенным методом [5]. Адгезию частиц дисперсной фазы проводили следующим образом: образцы, со свежесажженным покрытием никеля (толщиной 5 мкм) из раствора без добавок, располагали горизонтально в электролите с ДФ на 5 минут в отсутствии тока. Выбраны два вида подложек: стальная и медная. Оценку количества прилипших частиц к покрытию проводили на микроскопе. Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 в соответствии с ГОСТом 9.450-76. Морфологию поверхности никелевых покрытий изучали с помощью микроскопа АЛЬТАМИ МЕТ-15. Результаты экспериментов и их обсуждение с целью создания условий смачивания поверхности частиц сажи электролитом никелирования их обработку проводили 10% раствором соляной кислоты. Смачивание частиц углерода при использовании данного раствора произошло частично, часть порошка оставалась на его поверхности. Для создания равномерного распределения дисперсной фазы в электролите частицы сажи обрабатывали этиловым спиртом. При этом дисперсная фаза введенная в электролит не меняла значения его pH. Для исследования влияния углеродной фазы на электроосаждение никеля были определены оптимальные условия получения КЭП Ni-C и адгезия частиц к поверхности никелевого покрытия. Для этого был изучен выход по току (Вт) никеля. Он был определен для следующих значений катодных плотностей тока (i_k): 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; (А/дм^2). Данные опытов представлены на рисунке 1. Рис. 1 - Зависимость выхода по току никеля от плотности тока Из рисунка 1 видно, что при плотности тока 2 А/дм^2 выход по току максимален и составляет 92,5%. При данной плотности тока образуются качественные покрытия однородные по цвету без дендритов. При плотностях тока ниже и выше 2 А/дм^2 выход по току никеля падает. В дальнейшем исследования по образованию КЭП из данного электролита проводили при плотности тока 2 А/дм^2 , т.к. этому соответствует максимальный выход никеля по току и качественные никелевые покрытия. При плотности тока 2 А/дм^2 было изучено влияние концентрации частиц дисперсной фазы на составы КЭП (Рис. 2). Составы КЭП Ni-C (углерод технический) определяли косвенным методом. Условия получения покрытий: $i_k = 2\text{ А/дм}^2$, $\delta = 20\text{ мкм}$, $\tau = 50\text{ мин}$. Концентрация ДФ – углерода технического, г/л: 3; 5; 15; 25. Рис. 2 - Составы КЭП Ni-C (углерод технический) в зависимости от их концентрации Из рисунка 2 следует, что в широком диапазоне концентраций величина m составляет от 0,1 до 0,4 масс.%. При концентрации 15 г/л содержание включений сажи в покрытии составляет

0,4 масс. %. При концентрации ДФ 3 г/л покрытия получились некачественными, темно-серого цвета, осаждение сажи произошло только по краям подложки, по центру покрытия шла светлая полоса. При последующем увеличении концентрации покрытия получают качественными без дендритов, серого цвета с шероховатой поверхностью. Частицы ложатся на поверхность равномерно, поверхность получается более плотной. Включение частиц углерода технического незначительно во всём диапазоне изученных концентраций. В связи с этим, изучали влияние характера адгезии частиц углеродной фазы к поверхности никелевого покрытия. Анализ покрытий под микроскопом показал, что частицы сажи в отсутствие тока практически не прилипают к поверхности никелевого осадка, осажденного на стальной образец. В случае же медной подложки адгезия частиц произошла, но незначительно, в микроскопе рассмотрено лишь малое количество частиц, неравномерно разбросанных по поверхности покрытия. Это, вероятно, обусловлено тем, что сажа не имеет достаточной силы электростатического взаимодействия, которая и обеспечивает зарастание частиц уже на начальных стадиях формирования КЭП. При введении в электролит частиц углерода технического выход по току никеля падает. Причем, чем больше концентрация дисперсной фазы, тем ниже выход по току никеля, так при 25 г/л выход по току составляет 85,5%, тогда как у чистого никеля – 92,5%. Можно сделать вывод о том, что частицы сажи влияют на механизм электровосстановления никеля, то есть его восстановление идет по диффузионному ограничению. Морфология покрытий никеля и КЭП на его основе в зависимости от содержания углерода в покрытиях (от 0,1 до 0,4 масс. %) приведена на рис. 3, 4. Рис. 3 - Микрофотография поверхности никелевого покрытия Рис. 4 - Микрофотография поверхности никелевого покрытия, полученного из электролита-сuspензии при концентрации технического углерода 15 г/л При переходе от контрольного образца (рис.3) к композиционному покрытию никель – углерод технический морфология поверхности осадков изменяется (рис 4). Никелевое покрытие имеет столбчатую структуру. Введение в раствор частиц углеродной фазы привело к тому, что покрытия стали обладать высокодисперсной «зернистой» структурой, содержащей дефекты в виде пор с включениями частиц сажи. При концентрации 15 г/л ДФ структура покрытия становится наиболее высокодисперсной, что и приводит к незначительному увеличению микротвердости при данной концентрации. Зависимость микротвердости никелевых покрытий от концентраций углерода представлена в таблице. Как видно из таблицы, микротвердость контрольного никелевого покрытия выше, чем микротвердость КЭП Ni-углерод технический при концентрациях 3; 5 г/л. Повышение концентрации ДФ в электролите до 15 г/л приводит к незначительному увеличению микротвердости покрытия до 2046 МПа. Значение микротвердости контрольного образца – 1953 МПа. Из чего следует сделать вывод, что

произошло незначительное увеличение микротвердости до 5%. Таблица 1 - Микротвердость Ni-КЭП в зависимости от концентрации частиц углерода технического Концентрация частиц ДФ в электролите-суспензии, г/л Микротвердость, МПа 0 1953 3 1750 5 1500 15 2046 Выводы 1. Получены КЭП Ni - углерод технический. Содержание частиц в никелевом покрытии составляет 0,1 - 0,4% при концентрациях их в электролите от 3 - 25 г/л 2. Технический углерод влияет на выход никеля по току. Выход по току в присутствии частиц падает с 92,5% до 85,5% 3. Дисперсная фаза влияет на морфологию никелевых покрытий и частицы сажи предотвращают образование крупнокристаллической столбчатой структуры покрытия.