

УДК 621.357.7

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ – КОБАЛЬТ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ

<sup>1,2</sup>Иванов В.В., <sup>1</sup>Щербakov И.Н., <sup>1</sup>Старунов А.А., <sup>1</sup>Мурзенко К.В., <sup>1</sup>Балакай В.И.

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск;

<sup>2</sup>АО «Особое конструкторско-технологическое бюро «ОРИОН», Новочеркасск,

e-mail: valivanov11@mail.ru

Исследовано влияние дисперсности оксида алюминия на микротвердость, износ, внутренние напряжения, пористость композиционных электролитических покрытий никель – кобальт – оксид алюминия, осаждаемых из хлоридного электролита. Определена зависимость содержания оксида алюминия в покрытии от скорости перемешивания и продолжительности проработки электролита. Установлено, что с увеличением размеров  $Al_2O_3$  в электролите от 0,5 до 50 мкм все основные свойства покрытий (износ, внутреннее напряжение, пористость и скорость коррозии) увеличиваются, а микротвердость уменьшается.

**Ключевые слова:** композиционное электролитическое покрытие, коррозионная стойкость, микротвердость, износ, внутреннее напряжение, пористость, сцепление

## INFLUENCE OF DISPERSION OF THE ALLOYING COMPONENT ON PROPERTIES OF THE COMPOSITE COVERING ALUMINIUM NICKEL – COBALT – OXIDE

<sup>1,2</sup>Ivanov V.V., <sup>1</sup>Scherbakov I.N., <sup>1</sup>Starunov A.A., <sup>1</sup>Murzenko K.V., <sup>1</sup>Balakay V.I.

<sup>1</sup>Platov South-Russian State Polytechnic University, Novochechassk;

<sup>2</sup>J-SC SDTU «ORION», Novochechassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The influence of the aluminum oxide dispersion onto firmness to corrosion, micro-hardness, wear, inner tension, porously and cohesion of the composite electrolytic coating of nickel – cobalt – aluminum oxide system which electroplated from chloride electrolyte was investigated. The dependences of containing of the aluminum oxide into coating from both mix rate and duration of the electrolyte work were determined, too. It's estimated that with the increasing of the  $Al_2O_3$  size from 0,5 to 50 mcm the all main coatings properties (the wear, inner tension, porously, and corrosion rate) are increased, but micro-hardness is decreases.

**Keywords:** composite electrolytic coating, firmness to corrosion, micro-hardness, wear, inner tension, porously, cohesion

Большую роль в повышении качества, надежности и долговечности изделий играют гальванические покрытия, которые защищают металлы и сплавы от коррозии, снижают коэффициент трения рабочих поверхностей, повышают износостойкость и микротвердость, улучшают адгезию, внешний вид и другие физико-механические свойства покрытий. Растущие требования к надежности оборудования при увеличении нагрузок на него, необходимость в защите деталей от агрессивных сред приводят к возрастающему интересу применения композиционных электролитических покрытий (КЭП).

Эффективность использования КЭП во многом определяется природой и размерами дисперсной фазы. В качестве дисперсной фазы в электролиты вводят твердые частицы, размеры которых, как правило, не превышают 3–5 мкм, но в отдельных случаях составляют несколько десятков микрометров. В последнее время все более активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные наноразмерными ча-

стицами. Наночастицы, в отличие от обычных мелкодисперсных порошков, являются не наполнителями, а скорее специфическими структурообразующими элементами.

Дисперсные частицы, находящиеся в электролите во взвешенном состоянии, непрерывно контактируют с поверхностью катода, и упрочняющее их воздействие проявляется как в момент захвата (заращивания) металлом, так и при ударе о поверхность катода. В момент удара частица поверхностью контакта экранирует катод, искажая (усложняя) тем самым структуру первоначальной электрокристаллизации металла. При этом происходит полная или частичная потеря частицей кинетической энергии, зависящая от ее скорости, угла контактирования с катодом, приводящая к эффекту наклепа или шлифования – полирования (срезанию микровыступов поверхности). В этом случае, как и при «захвате» частиц металлом, происходит усложнение структуры покрытия и его упрочнение. Степень упрочнения металла зависит от числа контактов частиц с катодом, их природы, размеров, плотности и скорости.

Влияние кристаллографической формы частиц, их природы и размеров проявляется в момент захвата их металлом. Чем меньше размер частиц и больше искажена кристаллическая решетка материала частиц и их кристаллографическая форма, тем легче они захватываются металлом за счет шероховатости поверхности. Природа и размеры частиц влияют на физико-механические свойства покрытий.

Основные предположения о механизме включения частиц в покрытие сводятся к тому, что образование КЭП с применением ультрадисперсных частиц возможно главным образом благодаря механическому перемешиванию электролита, однако механическую доставку частиц к катоду обеспечивают также конвекционные потоки, возникающие при отрыве и всплытии пузырьков водорода, образующихся на поверхности катода. Кавитационные явления в электролите, происходящие на поверхности катода в момент отрыва пузырьков водорода, также способствуют механической доставке и прижиму частиц к поверхности катода. Кроме того, повышенная адгезия частиц к поверхности катода, зависящая как от природы частиц, так и от специальной обработки, обеспечивает им прилипание к катоду и т.д.

Микролегирование никеля и его сплавов – один из эффективных методов создания покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами [11]. Наиболее эффективны в контакте скольжения антифрикционные покрытия [10, в состав которых входят твердые слоистые смазочные материалы, такие как графит, дисульфид молибдена, или ультрадисперсные диоксид кремния, оксид алюминия.

Проведенные исследования показали, что высокой микротвердостью, износо- и коррозионной стойкостью обладают покрытия, полученные при введении в электролит никелирования ультрадисперсного порошка  $Al_2O_3$ . Это объясняется, скорее всего, не только высокой твердостью  $Al_2O_3$ , но и тем, что в отличие от боридов, карбидов и нитридов  $Al_2O_3$  более устойчив к агрессивным средам, термостоек, при обычных условиях не разлагается и не превращается в другие соединения.

С точки зрения поддержания устойчивости суспензии и включения частиц в покрытие оптимальные размеры их должны составлять 10–50 нм. Более крупные частицы труднее зарастают покрытием, легче оседают и удаляются из прикатодного пространства.

Таким образом, использование ультрадисперсных материалов в качестве эффек-

тивных модификаторов для получения композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами является весьма перспективным направлением [1–5, 13]. Ультрадисперсное состояние фаз твердого компонента на поверхности композита в определенной мере влияет на синергический эффект проявления свойств всех компонентов покрытия при трении и износе [1, 13–16].

Целью работы является исследование влияния дисперсности частиц оксида алюминия, введенного в хлоридный электролит, на физико-механические свойства нанесенного композиционного электролитического покрытия  $Ni-Co-Al_2O_3$ .

### Материалы и методы исследования

Электролит готовили в соответствии с методикой [6]. В электролитической ванне, заполненной до 3/4 необходимого объема водопроводной водой, при температуре 60–70°C растворяли борную кислоту, хлорид никеля, сульфат кобальта и сахарин. После того как доводили уровень электролита до необходимого объема, вводили оксид алюминия. Значение pH электролита поддерживали введением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия или калия.

Износ покрытий определяли на машине трения. Испытания образцов проводили в режимах как сухого трения, так и с применением 3% смазки СОЖ. В качестве образцов использовали шарики из стали ШХ 15, площадью 0,05 дм<sup>2</sup>, на которые наносили покрытия толщиной 30 мкм. Контртелом служили шайбы из стали марки Ст 45. Значения диаметра пятна износа определяли при помощи микроскопа МИР.

Внутренние напряжения покрытий определяли методом гибкого катода [7]. В качестве катода использовали тонкую стальную пластину толщиной 0,012 см размером 4×2 см. Один конец катода жестко закрепляли, а сторону, противоположную аноду, изолировали. На этой же стороне лаком закрепляли вольфрамовую проволоку диаметром 0,5 мм и длиной 7–10 см для определения изгиба катода. Положение вольфрамовой проволоки перед электролизом фиксировали с помощью микроскопа МИР. По изменению положения проволоки в процессе электролиза определяли изгиб катода. Величину  $BH$  покрытия рассчитывали по формуле

$$BH = \frac{E \cdot d^2 \cdot z}{3 \cdot \delta \cdot l^2},$$

где  $E$  – модуль упругости стали, МПа;  $d$  – толщина катода, м;  $z$  – изгиб катода, м;  $\delta$  – толщина покрытия, м;  $l$  – длина катода, м.

Пористость никелевых покрытий, осажденных на подложку из стали Ст 3 размерами 15×15×1 мм, определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88.

Микротвердость покрытий измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при постоянной нагрузке на индентор 100 г на образцах из стали размерами 15×15×1 мм и с толщиной покрытия не менее 20 мкм.

Рассеивающую способность электролитов определяли методом Херринга и Блюма [8].

Коррозионные испытания КЭП  $Ni-Co-Al_2O_3$  проводили на образцах из стали при толщине покрытия

30 мкм. Для проверки коррозионной стойкости покрытий использовали Корроткот-испытание [12]. Оценку скорости коррозионных разрушений производили по площади, занятой очагами коррозии [9].

Прочность сцепления покрытий определяли методом неоднократного изгиба образца на 90° до полного их излома. Размеры образцов составляли 25×15×1 мм, толщина покрытия 12 мкм.

Выход по току определяли гравиметрическим методом.

Содержание дисперсной фазы в покрытии определяли гравиметрическим методом. Ход анализа: 300 мг покрытия растворяли в мерной колбе ёмкостью 500 мл в 150 мл концентрированной азотной кислоты. После растворения навески покрытия и охлаждения кислоты её разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:1. Затем раствор фильтровали через ультрадисперсный фильтр, масса которого известна. После фильтрации раствора фильтр высушивали и снова взвешивали. Содержание оксида алюминия в покрытии определяли в массовых процентах.

### Результаты исследования и их обсуждение

Электролитические покрытия на основе сплава Ni-Co обладают повышенной твердостью, коррозионной и износостойкостью. Для увеличения износостойкости и коррозионной стойкости в состав хлоридного электролита для нанесения сплава Ni-Co было предложено дополнительно вводить нанодисперсный оксид алюминия.

Так как свойства КЭП Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависят не только от состава, концентрации компонентов в электролите, режимов электролиза, природы, но и от дисперсности их частиц, было исследовано влияние дисперсности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на физико-механические свойства покрытий. Анализировали покрытия, осажденные в электролите состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 250; сульфат кобальта семиводный 10; борная кислота 30; сахарин 1,5; 1,4-бутиндиол 0,3; оксид алюминия 20 – при pH 4,0, температуре 20°C; катодной плотности тока 6 А/дм<sup>2</sup> и скорости перемешивания 100 об/мин [6].

Исследования зависимости свойств КЭП Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от дисперсности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

в электролите показали, что при нагрузке на трущиеся изделия 5 МПа с увеличением дисперсности частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите от 0,05 до 50 мкм износ увеличивается от 0,25 до 0,39 мкм/ч, внутренние напряжения (ВН) – от 253 до 295 МПа, пористость – от 4 до 12 пор/см<sup>2</sup>, а микротвердость и рассеивающая способность электролита уменьшаются от 9,1 до 8,2 ГПа и от 17,3 до 15,2% соответственно. Причем с увеличением дисперсности легирующего компонента (более 15–25 мкм) износ, ВН, пористость покрытий увеличиваются, а микротвердость уменьшается.

В таблице представлены сравнительные данные коррозионной стойкости покрытий. На основании полученных данных ускоренных коррозионных испытаний можно сделать вывод, что скорость коррозии КЭП Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается с увеличением дисперсности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите. Так при увеличении дисперсности от 0,5 до 50 мкм скорость коррозии увеличивается более чем в 3 раза при продолжительности испытаний 64 ч.

Сцепление КЭП с основой из стали, меди и ее сплавов, независимо от дисперсности легирующего компонента, удовлетворяет ГОСТ 9.302-88.

Выход по току КЭП Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превышал 100%. Причем с увеличением дисперсности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0,5 до 50 мкм ВТ уменьшается от 107 до 101%. В отсутствие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите ВТ осаждаемого сплава Ni-Co составляет 92–95% в зависимости от состава электролита и режимов электролиза. Превышение значений ВТ является отличительной особенностью электролитов, содержащих тонкодисперсные частицы легирующего компонента, которые включаются в катодный осадок.

В процессе нанесения КЭП концентрация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите со временем снижается, что приводит к снижению включения легирующего компонента в покрытие, а следовательно, к изменению свойств покрытий.

Результаты сравнительных коррозионных испытаний

Покрытие	Время испытаний, ч	Площадь коррозионных поражений (%), при дисперсности Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в электролите, мкм		
		0,5	25	50
Ni-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	–	–	2
Ni-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	–	2	5
Ni-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64	3	5	10

При увеличении продолжительности проработки электролита от 0 до 150 ч при плотности тока 6 А/дм<sup>2</sup> концентрация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите снижается от 50 до 44 г/л, а с изменением концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите изменяется и содержание его в покрытии. Так, при увеличении концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите от 10 до 50 г/л содержание в покрытии увеличивается от 2,2 до 3,7 масс.%. Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытии также зависит и от толщины наносимого покрытия. При увеличении толщины наносимого покрытия от 5 до 50 мкм содержание уменьшается от 2,6 до 1,7 масс.%.

На содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытии влияют скорость перемешивания электролита и режимы электролиза. Так, при увеличении скорости перемешивания от 60 до 150 об/мин содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытии вначале увеличивается при катодной плотности тока 6 А/дм<sup>2</sup> от 1,3 до 2,4 масс.% (при увеличении скорости перемешивания от 60 до 120 об/мин), а затем уменьшается до 2,1 масс.% (при увеличении скорости перемешивания до 150 об/мин). А при увеличении катодной плотности тока от 6 до 15 А/дм<sup>2</sup> при скорости перемешивания 100 об/мин содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается от 2,4 до 3,3 масс.%. При увеличении температуры от 20 до 60 °С и рН электролита от 1 до 4 содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяется незначительно.

### Выводы

Исследована зависимость физико-механических свойств КЭП Ni–Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осажденных из хлоридного электролита и содержащих одинаковое количество легирующего компонента, от дисперсности частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите. Показано, что с увеличением размеров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите от 0,5 до 50 мкм увеличиваются: износ, ВН, пористость и скорость коррозии покрытий, а микротвердость уменьшается.

### Список литературы

1. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикцион-

ными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.

2. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование антифрикционных свойств композиционных покрытий с учетом вероятных конфигураций межфазных границ // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 3. – С. 54–57.

3. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Анализ возможных модификаторов для получения композиционных Ni-P покрытий с антифрикционными свойствами // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 47–50.

4. Иванов В.В., Дерлугян П.Д., Иванова И.В., и др. Поиск эффективных модификаторов для получения композиционных Ni-P покрытий с антифрикционными свойствами // Современ. наукоемкие технологии. – 2013. – № 5. – С. 21–24.

5. Иванов В.В. Ультрадисперсные модификаторы для антифрикционных композиционных покрытий // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 10(3). – С. 493.

6. Пат. РФ 2418107 (опубл. 2008). Способ получения гальванического композиционного покрытия никель-кобальт-оксид алюминия и гальваническое композиционное покрытие никель-кобальт-оксид алюминия.

7. Поперека М.Я. Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. – Новосибирск: Научно-сибирское книжное издательство, 1966. – 336 с.

8. Практикум по прикладной химии / под ред. Н.Т. Кудрявцева, П.М. Вячеслава. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.

9. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний материалов (теория и практика). – М.: Металлургия, 1970. – 353 с.

10. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 303 с.

11. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1988. – Т. 1. – С. 278.

12. Шмелёва Н.М. Контролер работ по металлопокрытиям. – М.: Металлургия, 1966. – 175 с.

13. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т. и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.

14. Ivanov V.V. «Concentration waves» model for the tribologic system CM1/LL, /CM2 // International journal of experimental education. – 2014. – № 4. – Part 2. – С. 58–59.

15. Ivanov V.V. «Concentration waves» model for the tribologic system CM1 /CM2 // International journal of experimental education. – 2014. – № 4. – Part 2. – С. 59–60.

16. Ivanov V.V. Analysis of synergic effect in compositional coatings with taking into consideration the solid component of the counter-body and the liquid lubricant // European Journal of Natural History. – 2015. – № 3. – С. 36–37.

17. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. Analysis of synergic effect in compositional Ni-P-coatings // European Journal of Natural History. – 2015. – № 3. – С. 48.