

УДК 621.357.7

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ-ОКСИД КРЕМНИЯ, ОСАЖЕННОГО ИЗ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Иванов В.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В., Старунов А.В.,
Мурзенко К.В., Балакай И.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

В современном машиностроении большое внимание уделяется созданию и внедрению в производство новых гальванических покрытий, обеспечивающих повышение износостойкости, твердости и коррозионной стойкости. Одним из эффективных методов улучшения свойств является гальваническое осаждение композиционных покрытий. Принцип получения композиционных гальванических покрытий основан на том, что вместе с металлами осаждаются дисперсные частицы различных размеров и природы. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства покрытий, увеличивают надежность и долговечность изделий. В статье предложен хлоридный электролит для нанесения износостойкого композиционного покрытия никель – кобальт – оксид кремния. Исследовано влияние режимов электролиза и состава электролита на физико-механические свойства (износостойкость, коррозионная стойкость, микротвердость, внутренние напряжения, пористость, сцепление) покрытия никель – кобальт – оксид кремния и показана возможность использования в качестве износо- и коррозионностойкого покрытия.

Ключевые слова: износостойкость, коррозионная стойкость, микротвердость, внутренние напряжения, пористость, сцепление, композиционное покрытие, хлоридный электролит, никель-кобальт-оксид кремния, свойства покрытия

PROPERTIES OF THE COMPOSITE ELECTROLYTIC COATING NICKEL-COBALT-SILICON OXIDE DEPOSITED FROM CHLORIDE ELECTROLYTE

Ivanov V.V., Balakai V.I., Arzumanova A.V., Starunov A.V., Murzenko K.V., Balakai I.V.
Platov South-Russian state polytechnic university (NPI), Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The creation and application to production of the novel galvanic coatings with the abnormally high micro-hardness, and firmness to wear and corrosion are at the centre of attention of the modern machine-building. The method of galvanic precipitating of the composite coatings is one of the effective for its properties improvement. The receiving principle of the composite galvanic coatings is based on co-precipitating of the both the metal and some disperse particles with various sizes and nature. These particles are included into metallic matrix, improved the exploitation properties of coatings and increased the reliable and lasting properties of the manufactured articles. In this article the chloride electrolyte for receiving a firmness to wear coating of nickel – cobalt – silicon oxide system was presented. Influence of the electrolyze modes and electrolyte composition onto some physical mechanical properties (firmness to wear and corrosion, micro-hardness, internal tension, porosity and adhesion with metallic base) of the composite electrolytic coating of nickel – cobalt – silicon oxide system, deposited from chloride electrolyte were investigated.

Keywords: firmness to wear, firmness to corrosion, micro-hardness, internal tension, porosity, adhesion, composite coating, chloride electrolyte, nickel – cobalt – silicon oxide system, coating property

Современная техника испытывает острую необходимость в материалах, способных выдерживать длительные высокие механические и тепловые нагрузки, успешно противостоять вредному воздействию износа, агрессивных сред, знакопеременных и контактных нагрузок и т.д. Применение композиционных гальванических покрытий (КГП) позволит не только увеличить надежность и долговечность новых и восстановленных деталей машин, но и во многих случаях заменить дефицитные легированные стали и чугуны на более дешевые сорта металлов.

КГП, содержащие в качестве второй фазы твердые оксиды, карбиды или нитриды металлов, используются для придания поверхностям деталей машин необходи-

мых механических свойств, в частности, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, жаропрочности [10]. В первую очередь КГП на основе никеля и железа разрабатывали для замены износостойких хромовых покрытий. Некоторые из них нашли применение в автомобильной промышленности.

Традиционный процесс хромирования позволяет получать твердые хромовые покрытия, обладающие хорошими физико-механическими свойствами, такими, как коррозионная стойкость, износостойкость, твердость и низкий коэффициент трения. Однако электролиты хромирования на основе солей шестивалентного хрома обладают серьезными недостатками. К этим недостаткам относятся очень низкая рас-

сеивающая способность, высокая токсичность электролитов хромирования, крайне низкий выход по току при электроосаждении хромовых покрытий, снижение твердости при повышенных температурах. Кроме того, стандартные электролиты хромирования на основе хромовой кислоты относятся к числу наиболее опасных электролитов в современном производстве.

Замена их электролитами на основе трехвалентных солей хрома не является выходом из положения, так как эти электролиты также токсичны. Кроме того, покрытия из разработанных на сегодняшний день электролитов не могут заменить КПП из стандартных электролитов хромирования прежде всего там, где требуются функциональные свойства хромовых покрытий, их высокая износостойкость.

Исследование износа покрытий при сухом трении показало большие преимущества КПП с оксидом алюминия перед другими видами покрытий. Так, при удельном давлении 8,1 МПа скорость износа чистого электролитического железа составляла 91 мг/ч, осадков железо-карбид бора – 9,4 мг/ч, а осадков железо-оксид алюминия – 5 мг/ч. Схватывание и износ покрытий железо-карбид титана наступали уже на первых минутах работы при давлении 4,0 МПа. Первые признаки схватывания твердого электролитического железа (микротвердость 5,8 ГПа), заключающиеся в колебании момента трения, наступали при давлении 5,5 МПа. Но имевшийся на поверхности покрытия налет окислов способствовал предотвращению интенсивного схватывания и задира поверхностей [10].

Электролитическое железо и КПП на основе железа по истечении 20 мин сухого трения с сопряженной чугушной обкладкой (при удельном давлении 15 МПа) образуют на поверхности покрытия задиры, что приводит к значительному износу покрытия и сопряженной поверхности. Композиционное покрытие железо-корунд при сухом трении и удельном давлении 25 МПа задиры не образует. Исследования износостойкости КПП на основе железа, полученных из хлористого электролита с добавкой порошка корунда, показали, что при наличии 4–8 масс. % включений износ покрытия снижается более чем в 4–5 раз, а коэффициент трения – с 0,1 до 0,02. Оптимальные по износостойкости покрытия содержат 1–6 масс. % корунда. Такие покрытия рекомендованы для производственного использования в целях восстановления и упрочнения деталей машин.

В [23] рассмотрена возможность получения и исследованы механические свойства КПП различной природы, содержащие ульт-

радисперсные частицы карбидов некоторых металлов (хрома, титана, кремния, бора, ванадия), оксидов (алюминия, титана, кремния), поливинилхлорида и алмаза. Особое внимание уделено износостойкости покрытий на основе сплавов Ni-Co, Ni-B и Ni-P. Введение в химически осажденные покрытия Ni-B частиц Al_2O_3 , SiC, монокристаллического и ультрадисперсного алмаза позволяет снизить скорость износа покрытия соответственно в 90, 200, 2000 и 4000 раз. Сделан вывод о больших перспективах применения этих КПП как в условиях сухого трения, так и трения с использованием смазок [20–24]. Высокой коррозионно- и износостойкостью обладают КПП на основе никеля с наночастицами оксида алюминия, алмаза, фторопласта [1–9, 11–15].

Целью работы являлось исследование свойств КПП системы Ni-Co-SiO₂, осажденных из хлоридного электролита, и возможности их использования в качестве износостойких и коррозионно-стойких покрытий.

Материалы и методы исследования

Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при постоянной нагрузке на индентор 100 г на образцах из стали размерами 15x15x1 и с толщиной покрытия не менее 20 мкм. В каждом случае проводили не менее двух параллельных опытов для получения воспроизводимых данных. На каждом образце делали по пять замеров. Продолжительность выдержки образца под нагрузкой 10 с, а время опускания и подъема индентора – не менее 15 с.

Износостойкость покрытий определяли на машине трения, разработанной в ЮРГПУ (НПИ). Испытания образцов проводили не только в режиме сухого трения, но и с применением 3 % смазки СОЖ РВ по специальной методике [19]. В качестве образцов использовали шарики из стали ШХ 15, площадью 0,05 дм², 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 [18]. В качестве катода использовали тонкую стальную пластину толщиной 0,012 см размером 4x2 см. Верхний 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 внутреннего напряжения ВН 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, δ – толщина покрытия, м, l – длина катода, м.

Прочность сцепления покрытий с основой из меди, стали и их сплавов определяли методом однократного изгиба образца на 90° до полного излома по ГОСТ 9.302-88. Размеры образцов 25x15x1 мм, толщина покрытия 12 мкм.

Для проверки коррозионной стойкости покрытий использовали Корроткот-испытание [10]. Оценку скорости коррозионных разрушений производили по площади, занятой очагами коррозии [17]. Величину выхода по току КПП Ni-Co-SiO₂ определяли гравиметрическим методом.

Результаты исследования и их обсуждение

Гальванические покрытия на основе сплава Ni-Co используются в машиностроительной промышленности для увеличения срока службы и восстановления деталей машин. Они отличаются повышенной износостойкостью, твердостью и коррозионной стойкостью. Для увеличения износостойкости в состав хлоридного электролита для нанесения сплава Ni-Co было предложено дополнительно вводить оксид кремния.

В результате проведенных исследований разработан электролит для нанесения КПП Ni-Co-SiO₂ состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 200–350, сульфат кобальта семиводный 3–15, борная кислота 25–40, хлорамин Б 1,5–4,0, оксид кремния 5–35.

Режимы электролиза: температура 20–60 °С, катодная плотность тока I – 10 А/дм², скорость перемешивания 80–120 об/мин, рН 3,0–5,0.

Для исследования свойств покрытий осадки наносили из электролита состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 250, сульфат кобальта семиводный 10, борная кислота 30, хлорамин Б 3, оксид кремния 15, рН 4,0, при температуре 20 °С, скорости перемешивания 100 об/мин и катодной плотности тока 6 А/дм².

Так как покрытие Ni-Co-SiO₂ разрабатывалось в качестве износостойкого КПП, то изучали зависимости износостойкости от содержания оксида кремния в электролите, от температуры, величины катодной плотности тока, значения рН электролита и нагрузки на трущиеся контакты.

Исследованы зависимости износостойкости КПП системы Ni-Co-SiO₂ от концентрации оксида кремния, нагрузки и режимов электролиза. Установлено, что с увеличением концентрации SiO₂ в электролите от 5 до 35 г/л величина износа КПП Ni-Co-SiO₂ вначале уменьшается от 0,29 до 0,265 мкм/ч при изменении концентрации от 5 до 15 г/л, а затем увеличивается до 0,32 мкм/ч. При увеличении нагрузки от 1 до 9 МПа износостойкость увеличивается от 0,29 до 0,34 мкм/ч. Увеличение температуры от 20 до 60 °С при прочих равных условиях приводит к уменьшению износа от 0,29 до 0,265 мкм/ч. Увеличение катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм² приводит к увеличению износа от 0,275 до 0,32 мкм/ч. Изменение рН электролита 3 до 4 практически не влияет на износ покрытия и находится в пределах примерно 0,285–0,29 мкм/ч. При последующем увеличении рН до 5 износ увеличивается до 0,315 мкм/ч.

Исследовано влияние режимов электролиза и концентрации легирующего компонента в электролите на микротвердость осаждаемого покрытия Ni-Co-SiO₂. Установлено, что с увеличением концентрации оксида кремния от 5 до 35 г/л микротвердость возрастает. В частности, при температуре 20 °С микротвердость увеличивается от 7 до 9 ГПа. При повышении рН электролита от 3 до 5 и температуре 20 °С микротвердость покрытия увеличивается незначительно от 8,5 до 9 ГПа. Увеличение температуры электролита от 20 до 60 °С и катодной плотности тока приводит к снижению микротвердости от 7,5 до 6 ГПа.

При повышении катодной плотности происходит увеличение защелачивания прикатодного слоя, так как в прикатодном слое достигается рН начала гидратообразования никеля и кобальта, что способствует внедрению в покрытие, помимо оксида кремния, гидроксида никеля и кобальта. Поэтому при увеличении катодной плотности тока от 1 до 10 А/дм² микротвердость увеличивается от 6,5 до 9 ГПа.

Результаты сравнительных коррозионных испытаний

Покрытие	Время испытаний, ч	Изменения внешнего вида	Площадь коррозионных поражений, %
Ni-Co	16	Покрытие имеет очаги коррозии	32
Ni-Co-SiO ₂	16	Изменений нет	–
Ni-Co-SiO ₂	32	Изменений нет	9
Ni-Co-SiO ₂	64	Покрытие имеет очаги коррозии	23

Зависимость микротвердости и износа КГП Ni-Co-SiO₂ от различных факторов связано с тем, что при увеличении содержания оксида кремния в электролите увеличивается его содержание и в осадке, что способствует увеличению микротвердости и снижению износа покрытия. Однако, при увеличении содержания SiO₂ в электролите свыше 35 г/л, из-за ухудшения качества покрытия и увеличения шероховатости поверхности износ покрытия увеличивается.

При формировании КГП, как известно, возникают внутренние напряжения, которые могут достигать довольно высоких значений, что неблагоприятно сказывается на физико-механических свойствах покрытий, в частности, уменьшается износостойкость и защитная способность. Проведенные исследования КГП Ni-Co-SiO₂ методом гибкого катода показали, что в покрытии появляются напряжения сжатия. При увеличении концентрации SiO₂ в электролите от 10 до 35 г/л внутренние напряжения в КГП Ni-Co-SiO₂ снижаются от 270 до 240 МПа при толщине наносимого покрытия 10 мкм. При увеличении толщины покрытия наблюдается снижение внутренних напряжений как в покрытии на основе сплава Ni-Co, так и КГП Ni-Co-SiO₂. Причем в покрытиях, осажденных из содержащего SiO₂ электролита, внутренние напряжения намного ниже, чем в КГП, полученных из электролита без SiO₂. При толщине наносимого покрытия 10 мкм увеличение температуры электролита от 20 и 60 °С приводит к снижению внутренних напряжений от 225 до 200 МПа. При увеличении pH электролита от 3 до 5 внутренние напряжения увеличиваются от 225 МПа до 270 МПа. При увеличении катодной плотности тока от 2 до 10 А·дм² внутренние напряжения повышаются от 220 до 240 МПа.

КГП часто обладают повышенной коррозионной стойкостью и защитной способностью, которые в большинстве случаев связывают с минимальной пористостью.

Коррозионные испытания КГП Ni-Co-SiO₂ проводили в сравнении со сплавом Ni-Co. Испытания проводили на образцах из стали при толщине покрытия 30 мкм. Покрытия для испытаний осаждали из электролитов для нанесения композиционного покрытия и сплава Ni-Co. В таблице представлены сравнительные данные коррозионной стойкости покрытий. На основании ускоренных коррозионных испытаний можно сделать вывод о более высокой защитной способности КГП Ni-Co-SiO₂ по сравнению со сплавом Ni-Co.

Выход по току КГП Ni-Co-SiO₂ находится в пределах 97–107%. Превышение

значений ВТ величины 100 % является отличительной особенностью электролитов, содержащих ультрадисперсные частицы, участвующие в электродных процессах, как введенные в электролит, так и образующиеся в процессе электролиза. Объясняется это тем, что в катодный осадок включаются не только дисперсные частицы, введенные в электролит в виде SiO₂, а также и не разрядившиеся до конца коллоидные и гетерогенные микрочастицы соединений никеля [16]. Прочность сцепления покрытий с основой из меди, стали и их возможных сплавов удовлетворяет ГОСТ 9.302-88.

Выводы

Таким образом, разработан хлоридный электролит для нанесения износостойкого и устойчивого к коррозии композиционного покрытия никель-кобальт-оксид кремния. Исследованы физико-механические свойства покрытий никель-кобальт-оксид кремния. В частности, исследовано влияние режимов электролиза и состава электролита на износостойкость, коррозионную устойчивость, микротвердость, внутренние напряжения, пористость, сцепление покрытия с основами из меди, стали. Показана возможность использования композиционного покрытия никель-кобальт-оксид кремния в качестве износостойкого и устойчивого к коррозии покрытия.

Список литературы

1. Балакай В.И., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Бырылов И.Ф. Композиционное электролитическое покрытие на основе никеля // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 12. – С. 2008–2012.
2. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В. и др. Влияние образующихся в электролите труднорастворимых соединений электроосаждаемого металла на свойства никелевых покрытий // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 11–1. – С. 15–19.
3. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., Старунов А.В. Механизм электроосаждения никеля из хлоридного электролита // Наука и современность. – 2016. – № 1 (7). – С. 188–194.
4. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., Старунов А.В. Свойства композиционного гальванического покрытия никель-кобальт-оксид кремния // Научный вестник. – 2016. – № 1 (7). – С. 142–148.
5. Балакай В.И., Мурзенко К.В. Зависимость физико-механических свойств композиционного электролитического покрытия никель-кобальт-оксид алюминия от дисперсности легирующего компонента // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – Вып. 7. – С. 1261–1268.
6. Балакай В.И., Мурзенко К.В., Арзуманова А.В. и др. Электролит для получения композиционных никелевых покрытий // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 9. – С. 1581–1582.
7. Балакай В.И., Мурзенко К.В., Арзуманова А.В. и др. Свойства электролитического композиционного покрытия никель-бор-фторопласт // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 3. – С. 403–407.

8. Балакай В.И., Мурзенко К.В., Бырылов И.Ф. и др. Свойства композиционного покрытия никель-кобальт-алмаз, осажденного из хлоридного электролита // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 9. – С. 1481–1488.
9. Балакай В.И., Мурзенко К.В., Кудрявцев Ю.Д. Свойства композиционного электролитического покрытия никель-кобальт-оксид алюминия, осажденного из хлоридного электролита // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – Вып. 8. – С. 1261–1268.
10. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 240 с.
11. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. Анализ фазовой разупорядоченности в электролитических покрытиях никель-бор // Журн. прикладной химии, 2009. – Т.82. – Вып. 5. – С. 797–802.
12. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Иванов А.В., Балакай В.И. Анализ синергетического эффекта в композиционных электролитических покрытиях никель-бор-фторопласт // Журн. прикладной химии, 2006. – Т. 79. – Вып. 4. – С. 619–621.
13. Иванов В.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В. Механизм электроосаждения никеля из хлоридного электролита // Международный журнал экспериментального образования. – 2016. – № 3–2. – С. 279–283.
14. Иванов В.В., Балакай В.И., Щербakov И.Н. и др. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1–8. – С. 1335–1338.
15. Иванов В.В., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В. и др. Анализ синергетического эффекта в композиционных электролитических покрытиях никель-фторопласт // Журн. прикладной химии, 2008. – Т. 81. – Вып. 12. – С. 2059–2061.
16. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов // Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». – М.: ВИНТИ. 1990. – Т. 33. – С. 50–85.
17. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний материалов (теория и практика). – М.: Металлургия, 1970. – 353 с.
18. Шмелёва Н.М. Контролер работ по металлопокрытиям. – М.: Металлургия, 1966. – 175 с.
19. Шульга Г.И. Методические указания по курсу «Технология машиностроения». – Новочеркасск: НПИ, 1989. – 26 с.
20. Feldstein N. The emergence of composite electrolytic coating // Proc. 77 th AESF Annu. Tech. Conf., Boston, Mass. July, 9 – 12, 1990: SUR / FJN '90. Orlando (Fla), 1990. – Vol. 2. – P. 1227–1241.
21. Ivanov V.V. «Concentration waves» model for the tribologic system CM1/LL₁/CM2 // International journal of experimental education, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 58–59.
22. Ivanov V.V. «Concentration waves» model for the tribologic system CM1//CM2 // International journal of experimental education, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 59–60.
23. 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. – P. 36–37.
24. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. Analysis of synergic effect in compositional Ni-P-coatings // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – P. 48.