

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ-КОЛЛОИДАХ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Дегтярь Л.А., Тягливая И.Н., Овчинникова К.В., Куц А.А., Попов Ф.В.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Российская федерация

Аннотация. В статье представлены результаты исследований влияния ультрадисперсных добавок – диборида циркония, карбида кремния, алмаза на физико-механические свойства композиционных электрохимических никелевых покрытий, полученных из электролитов-коллоидов. Показано, что оптимальными значениями микротвердости, износостойкости, внутренних напряжений обладают осадки, содержащие ультрадисперсный алмаз. Данные покрытия могут быть использованы в качестве альтернативы хромовым покрытиям на детали машин сельскохозяйственной техники.

Ключевые слова. Композиционное электрохимическое покрытие, электролит-коллоид, микротвердость, внутренние напряжения.

ULTRA-DISPERSED ADDITIVES IN THE NICKEL COLLOID-ELECTROLYTE BATHS

Degtyar L.A., Tyaglivaya I.N., Ovchinnikova K.V., Kuts A.A., Popov F.V.

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Abstract. The article presents the results of investigations of the effect of ultrafine additives - zirconium diboride, silicon carbide, diamond on the physic-mechanical properties of composite electrochemical nickel coatings obtained from colloid-electrolyte baths. It is shown that precipitation containing ultrafine diamond possess optimal values of microhardness, wear resistance and internal stresses. These coatings can be used as an alternative to chrome coatings on parts of agricultural machinery.

Keywords. Composite electrochemical coating, electrolyte-colloid, microhardness, internal tensions.

Введение. Важное значение имеет разработка новых видов гальванических покрытий, обладающих повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью и другими эксплуатационными свойствами. В гальваническом производстве широко применяется электрохимическое хромирование, что связано с ценными свойствами хромовых покрытий, но электролиты хромирования имеют ряд значимых недостатков, особенно с точки зрения экологии, что ведет к отказу от использования хромовых покрытий и стимулирует разработку процессов получения экологически безопасных защитных гальванических покрытий.

Наиболее используемым в промышленности функциональным покрытием является никель. Сложилось следующие направления получения покрытий, содержащих дисперсную фазу: покрытия из электролитов-суспензий, получаемые электрохимическим способом и содержащие искусственно введенную в электролит дисперсную фазу; электрохимические покрытия из электролитов, образующих дисперсную фазу в процессе его приготовления или электролиза (электролиты-коллоиды) [1-3].

В настоящей работе использовали комбинации указанных направлений. В частности, в электролиты-коллоиды вводились различные ультрадисперсные добавки, таким образом дополнительно легируя покрытия металлами и/или неметаллами, что дает возможность получения новых композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с особыми эксплуатационными свойствами и различного функционального назначения, что одновременно способствует решению вопросов экологии, экономичности и технологичности процессов их получения.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных ультрадисперсных добавок на формирование из электролитов-коллоидов на основе никеля композиционных электролитических покрытий, обладающих оптимальными физико-механическими параметрами.

Для получения КЭП могут использоваться дисперсные материалы как естественного, так и искусственного происхождения. В образовании композиций находят также широкое применение абразивные микропорошки серийного производства, некоторые металлические порошки и ряд других материалов [4-9].

Дисперсные материалы, внедряясь в электрохимически осаждаемый металл или контактируя с его поверхностью, нарушают кристаллографическую структуру и образуют дефекты (дислокации) в

кристаллической решетке. Таким образом, наличие дисперсных материалов в электролите и их контакт с катодом даже без включения в покрытие приводит к упрочнению металла, вследствие того, что они нарушают правильную последовательность чередования атомных плоскостей [10].

Степень упрочнения металла зависит от числа контактов частиц с катодом, их размеров, плотности и скорости. Прочность получаемого покрытия тем выше, чем больше концентрация частиц в электролите [11].

Твердость КЭП определяется условиями кристаллизации металла, содержанием и свойствами дисперсных материалов, условиями электролиза и в большинстве случаев имеет более высокие значения, чем «чистые» металлы [12]. В частности, в работе [13] твердость исследуемого покрытия зависит от состояния межкристаллитных границ между зернами дисперсной фазы и металлической матрицей.

Коэффициент трения и износостойкость КЭП определяются физико-механическими свойствами компонентов, их соотношением в покрытии (граничном слое) и условиями работы пар трения [4,10].

Роль дисперсных частиц сводится в основном к увеличению или уменьшению коэффициента трения основного материала при минимальном износе пар трения, а также к увеличению термостойкости, теплопроводности и стабильности коэффициентов трения в заданном диапазоне температур. В зависимости от состава композиции, соотношения дисперсных материалов и их свойств [14] необходимо учитывать разные пары трения.

Проанализировав литературные данные и учитывая перспективность никеля в качестве металла матрицы и свойств ультрадисперсных фаз в качестве введенных извне добавок для исследований выбрали: наноструктурный порошок диборида циркония (ZrB_2), ультрадисперсный порошок карбида кремния (SiC), ультрадисперсный алмаз (УДА). Для исследований использовали электролит-коллоид, следующего состава (г/л): хлорид никеля шестиводный 200, борная кислота 30, сульфат аммония 20, хлорамин Б 2,0, рН 1-3 [15]. Производилось перемешивание электролита магнитной мешалкой. Концентрации добавок следующие, г/л: ZrB_2 5-60; SiC 5-100; УДА 0,05-1,25.

Материалы и методы. Электролиты готовили на дистиллированной воде, используя реактивы фирмы «Aldrich». Для определения содержания добавок в покрытии использовали весовой (гравиметрический) метод. Измерение выхода по току (ВТ) КЭП на основе никеля определяли кулонометрическим методом. Микротвердость КЭП определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 на образцах с толщиной слоя 30 мкм при нагрузке 100 г на индентор. Постоянную величину потенциала поддерживали с помощью потенциостата «Elins P-8nano». Для определения внутренних напряжений (ВН) в покрытии воспользовались методом гибкого катода в соответствии с ГОСТ 9.302-88. Износостойкость покрытий определяли на трехшариковой машине трения. Испытания образцов проводили в режимах трения с применением 3 % смазки СОЖ РВ по специальной методике [16]. В качестве образцов использовали шарики из стали ШХ 15, площадью 0,05 дм², на которые наносили покрытие толщиной 30 мкм. Контртелом служили шайбы из стали марки Ст 45. Значения диаметра пятна износа определяли при помощи микроскопа МИР-2.

Результаты и обсуждение. Представлялось целесообразным исследование влияния предложенных ультрадисперсных добавок на формирование композиционного электролитического покрытия начинать с исследований выхода по току в заявленном электролите и в присутствии в нем заявленных добавок (рисунок 1). Известно [1], что зависимости выхода по току в электролитах-коллоидах обычно имеют аномальный вид. Превышение выхода по току никеля 100% является отличительной особенностью электролитов-коллоидов никелирования, особенно при малых плотностях тока, когда для полного восстановления полидисперсных частиц коллоидов и тонких взвесей восстанавливающегося на катоде металла поляризация не достигает необходимой величины. При этом возможно получение качественных покрытий [2-3]. В нашем случае, такие аномальные значения выхода по току выше 100% наблюдаются в электролите, содержащем УДА (кривая 4). Однако, в растворах, содержащих добавки ZrB_2 и SiC (кривые 1,2) полученная форма зависимости (параболическая) является характерной для электролитов-коллоидов, но величина выхода по току не достигает характерных значений. В электролите без добавок наблюдается практически прямолинейная зависимость (кривая 3). Таким образом, в электролите с добавкой УДА создаются оптимальные условия для включения наночастиц и формирования коллоидной фазы соединений никеля.

Поиск оптимальных концентраций используемых ультрадисперсных добавок производили по содержанию его в покрытии (рисунок 2), значениям микротвердости (рисунок 3) и внутренних напряжений (рисунок 4).

Показано (рисунок 2а), что при увеличении концентрации SiC в электролите наблюдается его максимальное содержание в КЭП, тогда как при увеличении содержания ZrB_2 в электролите его включение в КЭП увеличивается незначительно. Подобное исследование зависимости концентрации УДА в электролите от содержания его в композиционном покрытии показало максимум при концентрации 1 г/л УДА.

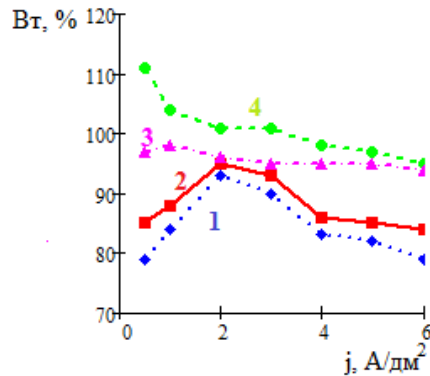


Рисунок 1 - Зависимость выхода по току никеля от плотности тока в исследуемом электролите (рН 3) при следующих концентрациях добавок, г/л: 1 – SiC 30; 2 - ZrB₂ 30; 3 – 0; 4 – УДА 1

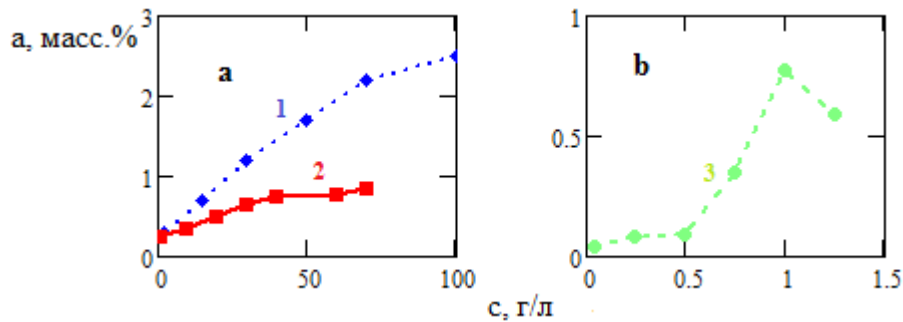


Рисунок 2 – Зависимость содержания ультрадисперсных добавок в КЭП от концентрации добавок в исследуемом электролите при катодной плотности тока 3 А/дм² и рН 3.
а: 1 – SiC; 2 - ZrB₂; б: 3 – УДА.

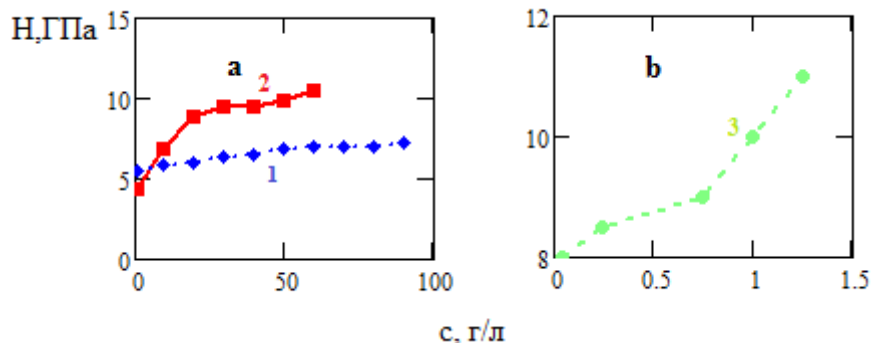


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости КЭП (Н) от концентрации ультрадисперсных добавок в исследуемом электролите при катодной плотности тока 3 А/дм² и рН 3.
а: 1 – SiC; 2 - ZrB₂; б: 3 – УДА

КЭП со стабильными характеристиками микротвердости образуются при 30-40 г/л SiC и ZrB₂ (рисунок 3а). Однако, покрытия с добавкой ZrB₂ практически в два раза тверже, чем с добавкой SiC. Максимальные значения твердости получены для КЭП Ni-УДА (рисунок 3б). Эффект увеличения микротвердости КЭП в присутствии ультрадисперсных добавок связан не только с включением твердых частиц в покрытие, но и с уменьшением кристаллического зерна при достаточно высоких плотностях тока. Существует мнение [17], что наличие в покрытии наночастиц способствует явлению дисперсионного твердения никелевой матрицы. Кроме того, в данном случае нельзя исключить влияние тонкодисперсных соединений никеля, образующихся в электролите-коллоиде при его приготовлении или в процессе электролиза. Полученные значения микротвердости КЭП Ni- ZrB₂ и Ni-УДА достигают значений 10-11 ГПа, что в четыре раза превышает микротвердость чистого никеля и соответствует величине твердости хромового покрытия.

Исследования внутренних напряжений показало, что в покрытиях появляются напряжения сжатия. Показано, что добавки ZrB₂ и УДА снижают внутренние напряжения осадков при увеличении их концентрации (рисунок 4 а,с). Минимальные значения этого показателя имеют КЭП Ni-УДА. Влияние карбида кремния противоположно – с ростом концентрации в электролите растут и внутренние напряжения.

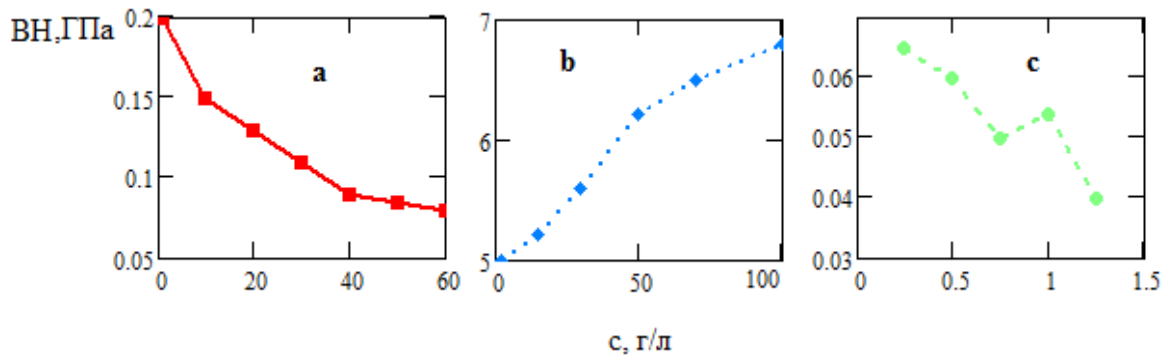


Рисунок 4 – Зависимость ВН в КЭП от содержания ультрадисперсных добавок в исследуемом электролите при катодной плотности тока 3 А/дм² и рН 3: а - ZrB₂; б - SiC; в – УДА

Таким образом, из экономических и технологических соображений высокая концентрация добавок (выше 40 г/л) ZrB₂ и SiC нецелесообразна, так как происходит «насыщение» покрытия частицами, сложнее решить задачу эффективного перемешивания. Поэтому возможно явление налипания частиц на поверхности образцов, а значит и ухудшение качества покрытий.

Сравнительная оценка износостойкости КЭП с исследуемыми добавками и покрытий хромом, полученных из стандартного электролита хромирования [18], показали, что в режимах трения со смазкой максимальные нагрузки (до 93 кг на точечный контакт) выдерживают покрытия Ni-УДА и Ni-ZrB₂. Значения диаметра пятна износа следующие: 1,96±0,03 (никель-УДА) и 2,11±0,04 (никель- ZrB₂). Покрытия хромом и КЭП Ni-SiC таких нагрузок не выдерживают.

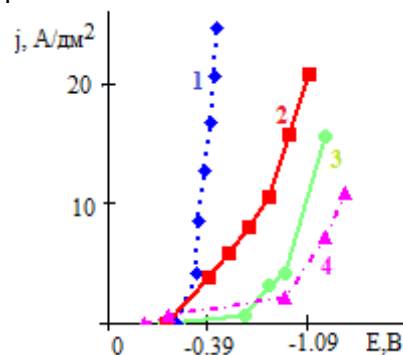


Рисунок 5 – Катодные потенциостатические зависимости в исследуемом электролите (рН 3) при следующих концентрациях добавок, г/л: 1 – SiC 30; 2 - ZrB₂ 30; 3 – 0; 4 – УДА 1

Исследования катодной поляризации исследуемых покрытий показало, что в электролите-коллоиде без добавки (кривая 3) в области рабочих плотностей тока наблюдается предельный ток. По-нашему мнению, возможно восстановление на катоде тонкодисперсных соединений никеля. Следует заметить, что и выход по току никеля в этих условиях близок к 100%. При введении в раствор УДА и ZrB₂ можно предположить, что дополнительное механическое активирование вызывает коагуляцию некоторых коллоидных частиц гидроксида никеля. Происходит укрупнение дисперсных соединений гидроксидов никеля, что объясняет также появление предельных токов их восстановления (кривые 2,4). Причем, в электролите с ZrB₂ предельный ток имеет более высокое значение в связи с более высокой концентрацией введенной композиционной фазы. В электролите с добавкой SiC предельных токов не наблюдается. Возможно, что механическое активирование тонкодисперсных соединений никеля не происходит в связи с иной природой композиционной добавки. Однако, в данном случае наблюдается максимальное снижение поляризации, повышение производительности электролита. По-видимому, возможно участие композиционной добавки в дополнительном перемешивании трудноразмешиваемой части диффузионного слоя совместно с коллоидными соединениями никеля.

Таким образом, исследования влияния различных ультрадисперсных добавок в электролит-коллоид никелирования показали, что наиболее эффективными наноструктурными добавками являются диборид циркония и ультрадисперсный алмаз. Исследования выхода по току, потенциостатические исследования показали совместное участие в формировании КЭП тонкодисперсных соединений гидроксидов никеля, присутствующих в растворе или образующихся при электролизе и введенной в электролит извне дисперсной фазы диборида циркония или ультрадисперсного алмаза. Установлено, что низкие внутренние напряжения

(0,05-0,1 ГПа) и повышенные значения микротвердости 10-11 ГПа, а также высокая износостойкость исследованных КЭП связаны с твердением никелевой матрицы совместно с включенными в покрытие нанодисперсными добавками различной природы.

Список использованных источников

1. Kudrjavitzeva I.D. High speed electroplating in low-concentrate colloid-electrolyte baths // Transaction of Institute of Metal Finishing. – 1999. – Т.77. - №5 – P.178-180.
2. Degtjar L.A., B.U. Dubov, Kudrjavitzeva I.D., F.I. Kukoz. The electrodeposition of nickel, solderable and wear resistant nickel-boron alloys from low concentrated colloid-electrolytes // Transaction of Institute of Metal Finishing, 1999. -Т.77. N3. - P.123-126.
3. Degtyar, L.A. Experience and Perspectives of Electrodeposition from Electrolytes-Colloids of Nickel Plating / L.A.Degtyar, I.Y. Zhukova, V.I. Mishurov //Materials Science Forum. - 2019. - Vol. 945. - P. 682-687.
4. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990. – 233 с. 43.
5. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 685 – 692.
6. Jelinek T.W. Fortschritte in der Galvanotekchnik. Eine Auswertung der international Fachliteratur 2003 – 2004 // Galvanotekchnik. – 2005. – Bd. 96. – № 1. – S. 42 – 71.
7. Долматов В.Ю., Буркат Г.К. Ультрадисперсные алмазы детона-ционного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 1. – С. 84 – 94.
8. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гулькин И.Ф. Электроосаждение композиционных покрытий никель-фуллерен С60 // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 418 – 420.
9. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Яковлев А.В., Целуйкина Г.В. Электроосаждение и свойства композиционных покрытий никель-графит // Перспективные материалы. – 2009. – № 2. – С. 85 – 87.
10. Гурьянов Г. В., Кисель Ю.Е. Износостойкие электрохимические сплавы и композиты на основе железа // Брянск: Изд-во БГИТА, 2015. - 96 с.
11. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
12. Балакай В.И., Иванов В.В., Сметанкин Г.П., Балакай В.И. Анализ синергического эффекта наночастиц композиционных электролитических покрытиях "никель-фторопласт" в узлах трения // Вестник Всерос. научно-исследовательского и опытно-конструкторского института электровозостроения. – Новочеркасск: ОАО "ВЭЛНИИ", 2009. – Вып. 1(57). – С. 32 – 41.
13. Giallonardo, J.D., Erb, U., Aust, K.T. Palumbo, G. The influence of grain size and texture on the Young's modulus of nanocrystalline nickel and nickel-iron alloys // Philosophical Magazine. -2011. – Т.91. - №36. - P.4594-4605.
14. Jelinek T.W. Fortschritte in der Galvanotekchnik. Eine Auswertung der international Fachliteratur 2002 – 2003 // Galvanotekchnik. – 2004. – Bd. 97. – № 1. – S. 42 – 71.
15. Композиционное электрохимические покрытие. Дегтярь Л.А., Кукоз Ф.И., Кудрявцева И.Д., Сысоев Г.Н. Патент на изобретение RU 2048573 С1, 20.11.1995. Заявка № 5020525/02 от 03.01.1992.
16. Шульга Г.И. Методические указания по курсу «Технология машиностроения». – Новочеркасск: НПИ, 1989. – 26 с.
17. Мингазова Г. Г., Фомина Р. Е., Водопьянова С. В., Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия с различной металлической матрицей // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - С.81-83.
18. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. – Л.: Машиностроение, 1981. – 269 с.