

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ — ХРОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2012 В. Н. Целуйкин, Е. А. Василенко, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина, В. А. Денисов

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета им. Ю. А. Гагарина, пл. Свободы 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия*

Аннотация. Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель — хром, содержащие бисульфат графита в качестве дисперсной фазы. Установлено, что коэффициенты трения скольжения КЭП никель — хром — бисульфат графита уменьшаются по сравнению с аналогичными покрытиями без дисперсной фазы. Изучено влияние катодной плотности тока на микротвердость осадков сплава никель — хром.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, сплав никель — хром, бисульфат графита, коэффициент трения скольжения, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические сплавы никель — хром могут быть используются в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий [1]. Для модифицирования никель-хромовых осадков в их матрицу могут быть внедрены дисперсные частицы различной природы. При совместном электроосаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий получают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [2—5]. Включаясь в металлическую матрицу, частицы существенно улучшают эксплуатационные свойства покрытий и придают им новые качества [6, 7]. Кроме того, замена классических гальванопокрытий на КЭП позволяет экономить дорогостоящие цветные металлы и удешевляет процесс электроосаждения.

В качестве дисперсной фазы КЭП могут быть использованы графит и его производные [3, 8, 9]. Слоистая структура графита позволяет формировать на его основе соединения внедрения с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.) [10]. При взаимодействии графита с серной кислотой в присутствии сильных окислителей образуется бисульфат графита. Существуют химический и электрохимический методы его синтеза. Химический метод прост в технологическом отношении, но получаемый продукт по составу неоднороден. Электрохимический синтез позволяет получать бисульфат графита высокой чистоты. [11].

Ранее [8, 9] были получены КЭП на основе никеля, содержащие в качестве дисперсной фазы

различные производные графита. Однако совместное осаждение сплавов никеля с соединениями внедрения графита до настоящего времени не исследовалось.

Цель настоящей работы — получить КЭП на основе сплава никель — хром, модифицированные бисульфатом графита, и исследовать эксплуатационные свойства данных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения КЭП никель — хром — бисульфат графита использовали следующий электролит, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 150; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 40; H_3BO_3 20; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 28; бисульфат графита 10. Осаждали КЭП на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С с постоянным перемешиванием электролита. Для осаждения «чистых» покрытий сплавом никель — хром использовали электролит приведенного состава без дисперсной фазы.

Синтезировали бисульфат графита электрохимическим окислением дисперсного порошка природного графита в потенциостатическом режиме с одновременным механическим измельчением. В качестве электролита использовали раствор H_2SO_4 (о.с.ч.) с концентрацией 5.32 моль/л. Полученный продукт разделяли на фракции, просеивая через сита с различным размером ячеек. Для осаждения КЭП использовалась фракция с размером частиц не более 20 мкм.

Трибологические испытания покрытий проводили при трении без смазочного материала. Образцы с покрытиями представляли собой пластины с площадью рабочей поверхности 2 см². Коэффици-

коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли с помощью схемы, приведенной в работе [9] и формулы:

$$f = \frac{F_{тр}}{P} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (1)$$

где $F_{тр}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

Микротвердость осадков сплава никель — хром и композиционных покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 методом статического вдавливания алмазной пирамиды под нагрузкой 100 г и рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{1854 P}{d^2}, \quad (2)$$

где P — нагрузка на пирамиду, кг; d — среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения «чистого» сплава никель — хром и композиционных покрытий на его основе показывают, что введение бисульфата графита в электролит облегчает катодный процесс (рис. 1). Сплав никель — хром в присутствии дисперсных частиц выделяется при менее отрицательных значениях потенциалов. Токи при электроосаждении КЭП никель — хром — бисульфат графита увеличиваются по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы, что указывает на возрастание скорости катодного процесса.

При осаждении покрытий сплава никель — хром в гальваностатическом режиме потенциалы также сдвигаются в положительную сторону с введением бисульфата графита в электролит (рис. 2), что подтверждает результаты потенциодинамических исследований.

По начальным участкам гальваностатических кривых была рассчитана поляризационная емкость процесса электроосаждения с помощью следующего выражения:

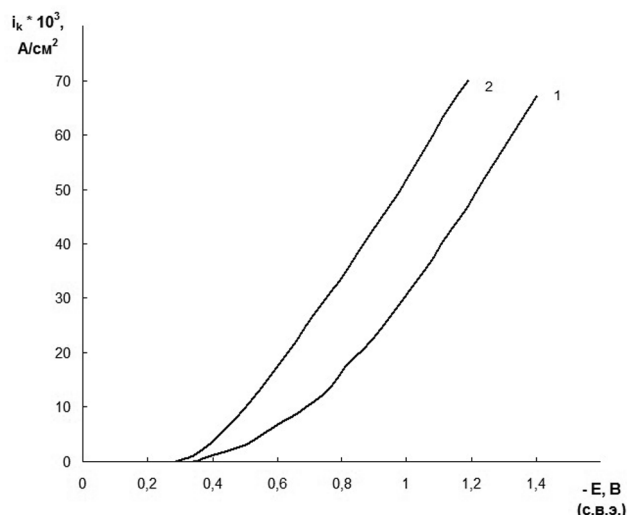


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель — хром: 1 — без добавки; 2 — совместно с бисульфатом графита

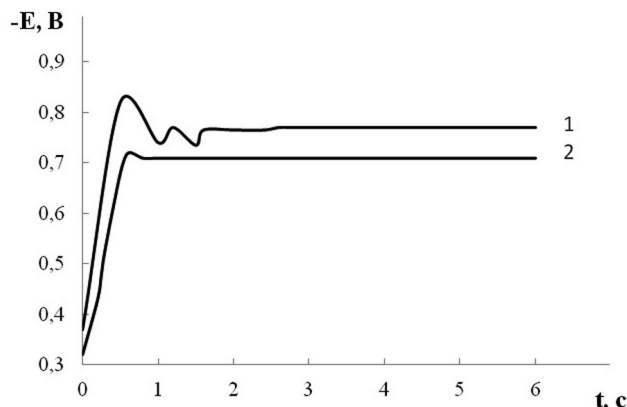


Рис. 2. Гальваностатические кривые осаждения сплава никель — хром без добавки (1) и совместно с бисульфатом графита (2) при $i_k = 7 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$

$$C = \frac{i}{\partial E / \partial t}, \quad (3)$$

где i — катодная плотность тока, $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$; E — потенциал, В; t — время, с.

Значения поляризационной емкости снижаются при переходе от «чистых» осадков сплава никель — хром к композиционным покрытиям (табл. 1). Этот эффект можно объяснить увеличением размеров двойного электрического слоя при вхождении в него частиц бисульфата графита.

Перенос дисперсной фазы к катоду может протекать как за счет перемешивания электролита, так и посредством адсорбции катионов металлов на поверхности частиц [2, 3]. Адсорбированные катионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с катодной поверхностью [4, 12].

Таблица 1. Значения поляризационной емкости $C \cdot 10^4$, $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ при электроосаждении сплава никель — хром и КЭП никель — хром — бисульфат графита

| $i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ | $C \cdot 10^4, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | Никель — хром | КЭП никель — хром — бисульфат графита |
| 20 | 5,0 | 4,3 |
| 30 | 5,9 | 4,9 |
| 40 | 7,0 | 5,3 |
| 50 | 8,0 | 6,4 |
| 60 | 23,0 | 9,0 |
| 70 | 43,0 | 14,0 |
| 80 | 53,0 | 21,0 |

Можно предположить, что ионы никеля и хрома, адсорбируются на поверхности частиц бисульфата графита, способствуя их продвижению к катоду и встраиванию в кристаллическую решетку растущего осадка.

Как было показано ранее [8, 9], включение дисперсных частиц в покрытие приводит к структурным изменениям металлической матрицы, что сказывается на эксплуатационных свойствах электролитического осадка. Существенное практическое значение имеют трибологические свойства металлических поверхностей и, в частности, коэффициент трения скольжения f . Для КЭП значения f снижаются по сравнению с «чистыми» осадками сплава никель — хром (табл. 2) независимо от плотности тока, при которой они были получены. Это связано с тем, что дисперсные частицы бисульфата графита, обладающие слоистой структурой, включаясь при электроосаждении в покрытия, выполняют функцию сухой смазки. Подобный эффект наблюдался и для КЭП на основе никеля [8, 9]. Вместе с тем, коэффициенты трения никелевых покрытий имеют меньшие значения, чем в случае сплавов никель — хром.

С ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никель — хромовых покрытий (табл. 3), что обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к де-

Таблица 2. Коэффициенты трения скольжения f осадков сплава никель — хром, полученных при различной плотности катодного тока

| $i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ | 10 | 20 | 30 |
|---------------------------------------|------|------|------|
| Никель — хром | 0,45 | 0,38 | 0,32 |
| КЭП никель — хром — бисульфат графита | 0,31 | 0,27 | 0,24 |

Таблица 3. Микротвердость H , МПа осадков сплава никель — хром, полученных при различной плотности катодного тока

| $i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ | 10 | 20 | 30 |
|---------------------------------------|------|------|------|
| Никель — хром | 1852 | 3136 | 3606 |
| КЭП никель — хром — бисульфат графита | 1610 | 2247 | 3799 |

формированию и сжатию кристаллов. Снижение значений H для композиционных покрытий, полученных при 10 и 20 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$, связано с тем, что твердость дисперсной фазы ниже твердости металлической матрицы. Однако при 30 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ имеет место увеличение микротвердости КЭП никель — хром — бисульфат графита по сравнению со сплавом без дисперсной фазы. Очевидно, включение дисперсных частиц в сплав никель — хром при высоких плотностях тока способствует уплотнению осадка и формированию мелкокристаллических покрытий. Вероятно, при плотности тока 30 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ происходит обогащение изученных сплавов хромом, что приводит к увеличению их микротвердости по сравнению с покрытиями, полученными при 10 и 20 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$, независимо от наличия дисперсной фазы.

Таким образом, электрохимическим методом получены композиционные покрытия никель — хром — бисульфат графита. Установлено, что данные КЭП обладают улучшенными физико-механическими свойствами, по сравнению со сплавами никель — хром без дисперсной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов С. Н., Синенкова О. К. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638.
2. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.

3. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
4. Сайфуллин Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
5. Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3—4. С. 63.
6. Целуйкин В. Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287.
7. Целуйкин В. Н. Электроосаждение композиционных покрытий, модифицированных наночастицами. Saarbrücken: LAP Lambert academic publishing, 2011. 232 с.
8. Целуйкин В. Н. // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 5. С. 475.
9. Целуйкин В. Н., Василенко Е. А., Неверная О. Г. и др. // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 4. С. 326.
10. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
11. Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Финаенов А. И. и др. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761.
12. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.

Целуйкин Виталий Николаевич — д.т.н., профессор кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина; e-mail: tseluikin@mail.ru

Василенко Екатерина Александровна — аспирант кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина

Неверная Ольга Геннадьевна — к.х.н., доцент кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина

Целуйкина Галина Васильевна — к.т.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина

Денисов Владимир Алексеевич — ассистент кафедры «Машины и аппараты химических производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина

Tseluikin Vitalii N. — grand PhD (Eng.), professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

Vasilenko Ekaterina A. — the post graduate student of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

Nevernay Olga G. — PhD (Chem.), associate professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

Tseluikina Galina V. — PhD (Eng.), associate professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

Denisov Vladimir A. — assistant of Machinery and Equipment for the Chemical Industry Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University