

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ХРОМ

© 2013 В. Н. Целуйкин, Е. А. Василенко, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина,  
Е. Л. Сурменко

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

Поступила в редакцию 25.03.2013 г.

**Аннотация.** Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель–хром, содержащие нитрат графита в качестве дисперсной фазы. Изучены физико-механические свойства КЭП никель–хром–нитрат графита.

**Ключевые слова:** композиционные электрохимические покрытия, сплав никель–хром, нитрат графита, коэффициент трения скольжения, микротвердость.

### ВВЕДЕНИЕ

В качестве износостойких и коррозионностойких электрохимических покрытий могут применяться не только металлы, но и сплавы, в частности, никель–хром [1]. Функциональные свойства электролитических осадков можно улучшить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В отличие от классических гальванопокрытий, КЭП осаждают из электролитов-суспензий [2—5]. КЭП получили распространение благодаря тому, что они повышают эксплуатационные свойства металлических поверхностей (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и др.).

Эффективность применения КЭП во многом определяется природой и свойствами дисперсной фазы. Интерес в качестве дисперсных материалов композиционных покрытий представляют графит и его производные [6, 7]. Графит обладает слоистой структурой. Внедрением различных молекул или ионов в межслоевое пространство его кристаллической решетки получают так называемые соединения внедрения графита [8—10]. При взаимодействии графита с азотной кислотой в присутствии сильных окислителей образуется нитрат графита.

Целью настоящей работы было получение композиционных электрохимических покрытий никель–хром–нитрат графита и исследование их физико-механических свойств.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение КЭП никель–хром–нитрат графита проводили из электролита следующего состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  28;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  150;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  40; нитрат графита 0.5—2.5. Размеры частиц дисперсной фазы не превышали 10 мкм.

Нитрат графита синтезировали анодным окислением дисперсного порошка графита ГСМ-1 в потенциостатическом режиме. Рабочим электродом служил дисперсный графит, противэлектродом — сталь 12Х18Н10Т. Поджим частиц графита к токоотводу осуществляли подвижным поршнем, который в процессе реакции внедрения перемещался, увеличивая объем суспензионного электрода.

Электроосаждение КЭП проводили на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С с постоянным перемешиванием раствора. Чистый сплав никель–хром осаждали из электролита приведенного состава без добавки нитрата графита. Адгезию полученных покрытий оценивали, нанося сетку царапин (ГОСТ 9.302-79).

Коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли согласно схеме, приведенной в работе [11] и рассчитывали по формуле:

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

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 измеряли методом вдавливания алмазной пирамиды с помощью прибора ПМТ — 3 и определяли 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.

Состав композиционных покрытий исследовали методом лазерного микроспектрального анализа [12, 13].

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На потенциодинамических поляризационных кривых наблюдается сдвиг потенциала в область более электроотрицательных значений при введении дисперсных частиц нитрата графита в электролит осаждения сплава никель–хром (рис. 1). Данный эффект указывает на протекание катодного процесса со сверхполяризацией. Токи при электроосаждении КЭП никель–хром–нитрат графита уменьшаются по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы.

Перенос дисперсных частиц к катоду может осуществляться не только вследствие конвекции, но и за счет адсорбции на их поверхности катионов осаждаемых металлов [3]. Получив заряд, частицы переносятся к катоду, где зарастаются гальвани-

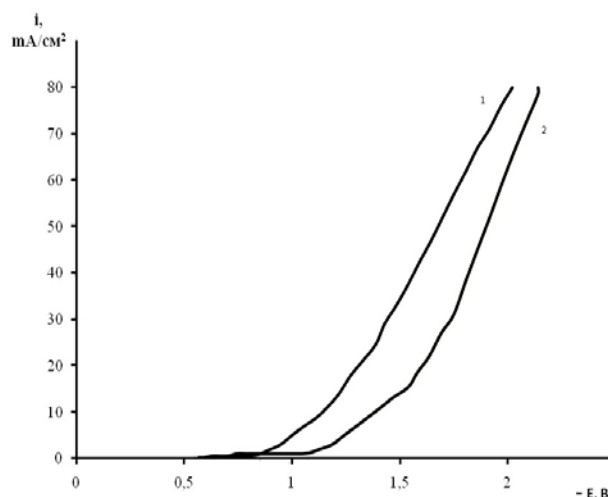


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром: 1 — без добавки; 2 — совместно с нитратом графита

ческим покрытием. Адсорбированные на частицах ионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с поверхностью катода. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей и катодом, усиливая адгезию [14]. На катодной поверхности дисперсные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка.

При переходе от «чистого» никель–хромового осадка к КЭП никель–хром–нитрат графита микроструктура поверхности заметно меняется (рис. 2 а, б). Поверхность композиционного покрытия более развита. Хорошо видны темные участки, соответствующие включениям частиц нитрата графита в матрицу сплава. Следует отметить, что с ростом толщины композиционного покрытия не происходит его разрыхления. Не ухудшается и адгезия

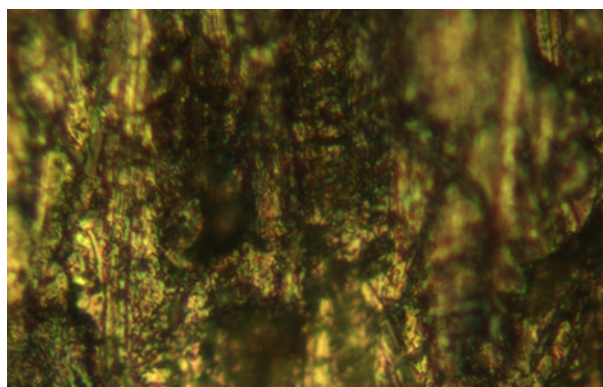
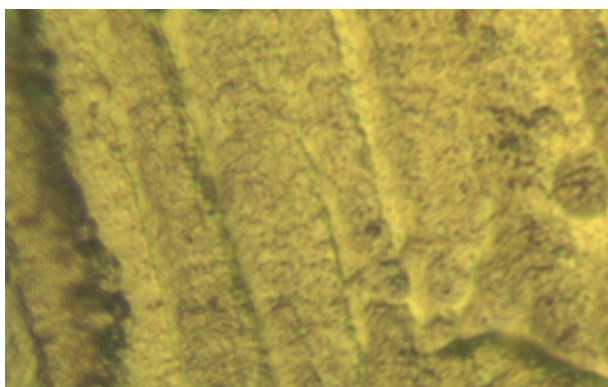


Рис. 2. Микроструктура поверхности сплава никель–хром (а) и КЭП никель–хром–нитрат графита (б). Плотность тока  $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$ . Увеличение  $\times 2000$

КЭП к основе по сравнению с осадками без дисперсной фазы.

Изменение структуры гальванопокрытий должно сказываться на их физико-механических свойствах. Значения коэффициентов трения скольжения  $f$  для КЭП никель–хром–нитрат графита снижаются по сравнению с никель–хромовыми осадками без дисперсной фазы (табл. 1). Это связано с тем, что частицы нитрата графита, включающиеся при электроосаждении в покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения). Микроспектральный анализ КЭП показал, что содержание дисперсной фазы максимально в поверхностных слоях осадков. Увеличение катодной плотности тока способствует повышению содержания нитрата графита в композиционных покрытиях. Это подтверждается тем, что значения  $f$  уменьшаются с ростом  $i_k$  (табл. 2). В целом, снижение коэффициентов трения изученных КЭП определяется слоистой структурой дисперсной фазы.

**Таблица 1.** Влияние концентрации нитрата графита в электролите на свойства КЭП никель–хром–нитрат графита, полученных при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>

Концентрация нитрата графита, г/л	Микротвердость $H$ , кг/мм <sup>2</sup>	Коэффициент трения, $f$
0	451	0.45
1.0	480	0.43
1.5	503	0.40
2.0	526	0.38
2.5	627	0.35

Микротвердость электролитических осадков никель–хром–нитрат графита возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите (табл. 1), так и с ростом катодной плотности тока (табл. 2). Вероятно, внедрение частиц нитрата графита в матрицу сплавов приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий. А включение в осадки водорода и гидроксидов способствует деформированию и сжатию кристаллов. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, содержание хрома в КЭП возрастает от подложки к поверхностным слоям осадков. Кроме того, обогащение КЭП хромом происходит при увеличении  $i_k$ . Данные факто-

ры также обуславливают рост микротвердости изученных покрытий.

**Таблица 2.** Влияние плотности катодного тока на свойства КЭП никель–хром–нитрат графита (концентрация нитрата графита в электролите 2.5 г/л)

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость $H$ , кг/мм <sup>2</sup>	Коэффициент трения, $f$
5	577	0.38
10	627	0.35
15	665	0.32
20	671	0.27

На основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсной фазы нитрата графита в электролит осаждения сплава никель–хром формируются композиционные покрытия. Включение частиц нитрата графита в никель–хромовые осадки приводит к снижению коэффициентов трения скольжения. Микротвердость изученных КЭП возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите, так и с ростом катодной плотности тока.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С. Н., Синенкова О. К.* // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638—1640.
2. *Сайфуллин Р. С.* Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 240 с.
3. *Гурьянов Г. В.* Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
4. *Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н.* Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
5. *Целуйкин В. Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287. 301.
6. *Целуйкин В. Н.* // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 5. С. 475—478.
7. *Целуйкин В. Н., Василенко Е. А., Неверная О. Г. и др.* // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 4. С. 326—330.
8. *Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
9. *Фиалков А. С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
10. *Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Финаенов А. И. и др.* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761—1772.
11. *Целуйкин В. Н., Соловьева Н. Д., Гунькин И. Ф.* // Перспективные материалы. 2007. № 5. С. 82—84.

12. Демин А. П., Павлычева Н. К., Пеплов А. А. // Оптический журнал. 2007. № 3. С. 29—32.

13. Соколова Т. Н., Сурменко Е. Л., Попов И. А. // Известия вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 2. С. 37—41.

14. Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3—4. С. 63—67.

---

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

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

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

*Целуйкина Галина Васильевна* — к.т.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Сурменко Елена Львовна* — к.ф.-м.н., доцент кафедры «Электронное машиностроение и сварка», Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

*Tseluikin Vitalii N.* — Dr. Sci. (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.* — postgraduate student of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

*Nevernaya Olga G.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

*Tseluikina Galina V.* — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

*Surmenko Elena L.* — Cand. Sci. (Phys.-Mat.), Associate Professor of Electronic Engineering and Welding Department, Saratov State Technical University.