

УДК 621.357.7

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ХРОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТОМ ГРАФИТА

© 2019 г. В. Н. Целуйкин\*

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

\*e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

После доработки 05.12.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель–хром, модифицированные нитратом графита. В потенциодинамическом режиме исследован процесс электроосаждения указанных покрытий. Изучено влияние концентрации дисперсной фазы и катодной плотности тока на микротвердость КЭП никель–хром–нитрат графита.

**Ключевые слова:** композиционные электрохимические покрытия, сплав никель–хром, нитрат графита, микротвердость

**DOI:** 10.1134/S0002337X19070212

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение сплавов – более сложный процесс по сравнению с катодным выделением индивидуальных металлов: в данном случае требуется строгий контроль над составом электролита и режимом электролиза. Электроосаждение сплавов является одним из случаев протекания параллельных электрохимических процессов при их взаимном влиянии. Это проявляется в том, что поляризационные кривые, как правило, отличаются от соответствующих кривых, полученных при индивидуальном осаждении каждого компонента из электролита того же состава. Когда парциальная кривая смещена в отрицательную сторону по сравнению с индивидуальной, имеет место сверхполяризация при выделении этого компонента. В противоположном случае говорят о депольаризации [1].

Вместе с тем, электролитические сплавы зачастую имеют более высокие характеристики по сравнению с их чистыми компонентами. Одними из наиболее распространенных являются различные сплавы на основе никеля [1–7]. В частности, электрохимические сплавы никель–хром, которые используются в качестве твердых износостойких и коррозионностойких покрытий [1, 3, 7]. Функциональные свойства электролитических осадков можно улучшить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) [8–10].

Эффективность применения КЭП во многом определяется природой и свойствами дисперсной фазы [10]. Интерес в качестве дисперсных материалов композиционных покрытий представляют графит и его производные. Графит обладает слоистой структурой. Внедрением различных молекул или ионов в межслоевое пространство его кристаллической решетки получают т.н. соединения внедрения графита [11]. При взаимодействии графита с азотной кислотой в присутствии сильных окислителей образуется нитрат графита.

Цель работы – получить КЭП на основе сплава никель–хром с нитратом графита в качестве дисперсной фазы и исследовать влияние различных факторов на их микротвердость.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение КЭП никель–хром–нитрат графита проводилось из электролита следующего состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 28,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 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. Электроосаждение КЭП осуществлялось на стальную основу (сталь 45) при температуре 50°C с постоянным перемешиванием электролита. Чистый сплав никель–хром осаждался из раствора приведенного состава без добавки нитрата графита.

В работе использовался нитрат графита, синтезированный анодным окислением дисперсного

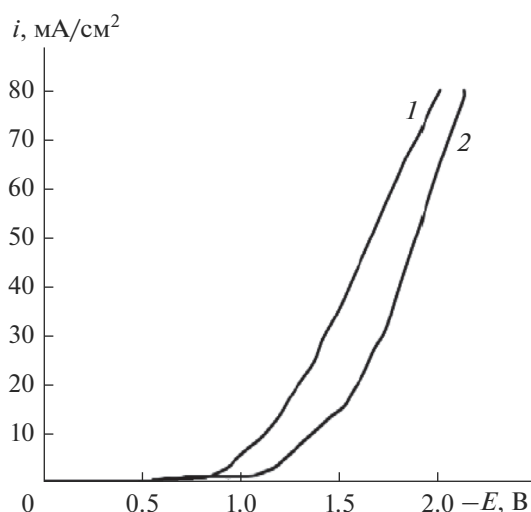


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром: 1 – без добавки; 2 – совместно с нитратом графита.

порошка графита ГСМ-1 в потенциостатическом режиме. Рабочим электродом служил дисперсный графит, противоэлектродом – платина. Частицы графита к токоотводу поджимались подвижным поршнем, который в процессе реакции внедрения перемещался.

Микротвердость осадков по Виккерсу ( $HV$ ) измерялась с помощью прибора ПМТ-3. В электролитические осадки статически вдавливалась четырехгранная алмазная пирамида под нагрузкой 10 Н. Расстояние между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. Форма отпечатка – квадрат. На основании проведенных испытаний определялись величины обеих диагоналей отпечатка. Расчет  $HV$  проводился по данным пяти параллельных опытов. Погрешность измерений составляла 3%.

Состав композиционных покрытий исследовался методом лазерного микроспектрального анализа [12]. Использовался лазерный спектроаналитический комплекс, включающий в себя лазер на Nd:YAG (длина волны 1.06 мкм), работающий в режиме гигантского импульса (длительность импульса 9 нс). Частота следования импульсов 25 Гц. Система регистрации – дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставка МИРС, включающая в себя блок из восьми ПЗС-приемников, плату сопряжения с компьютером и соответствующее программное обеспечение SPECTRAN 8, позволяющее проводить качественный и количественный спектральный анализ, а также математическую обработку данных.

Электрохимические измерения проводились на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавались относительно насыщенного хло-

ридсеребряного электрода сравнения и пересчитывались по водородной шкале.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На потенциодинамических поляризационных кривых наблюдается сдвиг потенциала в область более электроотрицательных значений при введении дисперсии 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. Вероятно, уменьшение скорости процесса при введении в электролит нитрата графита связано с тем, что в составе дисперсной фазы и в объеме электролита находятся различные анионы (нитрат- и сульфат-ионы соответственно). Электростатическое взаимодействие дисперсной фазы с анионами электролита приводит к некоторому уменьшению скорости процесса осаждения композиционных покрытий по сравнению с чистыми сплавами никель–хром.

Перенос дисперсных частиц к катоду может осуществляться не только вследствие конвекции, но и за счет их адсорбционного взаимодействия с катионами осаждаемых металлов [9]. Ионы, адсорбированные на частицах, способствуют связыванию дисперсной фазы с поверхностью катода. Данное связывание способствует ослаблению давления жидкостной прослойки между частицей и катодом (расклинивающее давление). В результате усиливается адгезия. На катодной поверхности дисперсные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка.

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к структурным изменениям металлической матрицы [8–10]. Это в свою очередь должно сказываться на эксплуатационных свойствах покрытия. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей и, в частности, микротвердость.

Проведенные исследования показали, что 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). Можно предположить, что 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 латентных кристаллов покрытия [1]. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, содержание хрома в КЭП возрастает по мере продвижения от подложки к поверхностным слоям

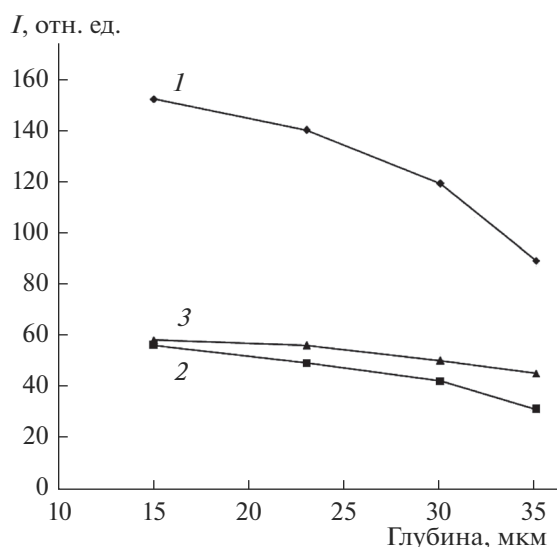
**Таблица 1.** Влияние концентрации нитрата графита в электролите на микротвердость  $HV$  КЭП никель–хром–нитрат графита, полученных при плотности катодного тока  $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$

Концентрация нитрата графита, г/л	$HV_{100}$ , МПа
0	4423
1.0	4707
1.5	4933
2.0	5158
2.5	6149

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

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$HV_{100}$ , МПа
5	5658
10	6149
15	6521
20	6580

осадков (рис. 2). Кроме того, лазерный микро-спектральный анализ показал, что обогащение КЭП хромом происходит при увеличении катодной плотности тока. Данные факторы также обуславливают рост микротвердости изученных покрытий.



**Рис. 2.** Профили концентрации никеля (1), хрома (2) и углерода (3) в композиционном покрытии никель–хром–нитрат графита, осажденном при  $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что при введении дисперсной фазы нитрата графита в электролит осаждения сплава никель–хром формируются композиционные покрытия. Значения микротвердости КЭП никель–хром–нитрат графита возрастают как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите, так и с ростом катодной плотности тока.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048\18.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
2. Ваграмян А.Т., Жамагорянци М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. Л.: Наука, 1981. 210 с.
3. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
4. Liqin Z., Quinpeng Z., Jianhua L. Amorphous Nickel–Tungsten–Boron Composite Electrodeposits With Zirconium Oxide Particles // Metal Finishing. 2001. V. 99. № 7. P. 28–30.
5. Meenu S., Grips V.K., Rajam K.S. Structure and Properties of Electrodeposited Ni–Co–YZA Composite Coatings // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. № 5. P. 669–677.
6. Torabinejad V., Aliofkhaezraei M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A. Electrodeposition of Ni–Fe Alloys, Composites and Nano Coatings – A review // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 841–859.
7. Виноградов С.Н., Синенкова О.К. Электроосаждение и физико-механические свойства покрытия сплавом никель–хром // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638–1640.
8. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
9. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
10. Целуйкин В.Н. О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 171–184.
11. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
12. Павлычева Н.К., Пеплов А.А., Демин А.П. Малогабаритный спектрометр широкого применения // Опт. журн. 2007. Т. 74. № 3. С. 29–32.