

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ И РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2017 г. Л.К. КУШНЕР, А.А. ХМЫЛЬ, И.И. КУЗЬМАР, Н.В. БОГУШ, В.К. ВАСИЛЕЦ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск  
e-mail: kushner@bsuir.by

Включение в металлическую матрицу дисперсной фазы (ДФ) при формировании композиционных электрохимических покрытий (КЭП) позволяет повысить физико-механические, функциональные и защитные свойства осадков. Использование для модификации металлических покрытий наночастиц способствует снижению пористости и шероховатости осадков, повышению равномерности распределения частиц и стабильности электролита-суспензии, в котором дисперсная фаза практически не седиментирует. Электроосаждение КЭП на основе никеля проводили в сульфатно-хлоридных электролитах, модифицированных наноразмерными частицами карбонитрида титана (80 нм), на постоянном и периодическом токе частотой 0,1-1000 Гц при воздействии ультразвуковых колебаний (УЗК) частотой 35 кГц и интенсивностью 0,2-1,5 Вт/см<sup>2</sup>.

Установлено, что введение в состав сульфатно-хлоридных электролитов никелирования 1-10 г/л нанопорошка карбонитрида титана состава TiC<sub>0,3</sub>N<sub>0,35</sub> приводит к соосаждению частиц с никелем с образованием композиционных покрытий никель-TiCN с содержанием дисперсной фазы 0,01-3,7 мас.%, которое зависит от ее концентрации в электролите, природы электролита, катодной плотности тока, интенсивности ультразвука, параметров периодического тока. Большая удельная поверхность наночастиц (14 м<sup>2</sup>/г) обеспечивает их высокую абсорбционную способность, что облегчает внедрение частиц в осадок и оказывает существенное влияние на кинетику осаждения никелевых покрытий, их структуру и свойства.

Поляризационные кривые осаждения никеля и КЭП никель-TiCN, показывают, что введение в электролит частиц ДФ облегчает катодный процесс (рис. 1).

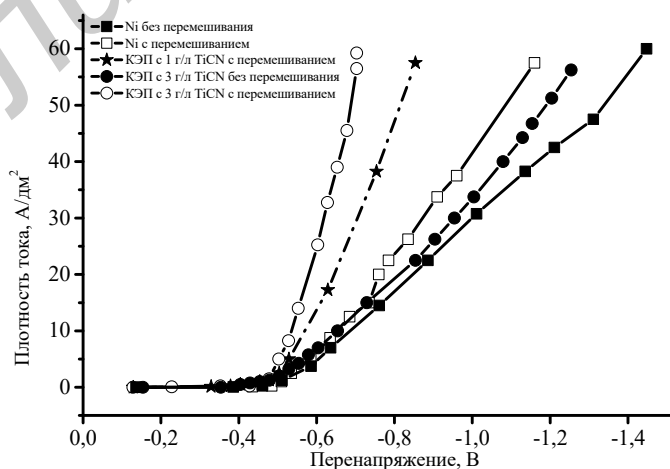


Рис. 1. Влияние дисперсной фазы на катодную поляризацию процесса формирования КЭП.

КЭП выделяется с меньшей поляризацией, чем чисто никелевое покрытие во всей изученной области потенциалов, причем деполяризация усиливается с увеличе-

нием концентрации добавки и при перемешивании электролита-суспензии. Ультрадисперсные частицы, адсорбируясь на поверхности катода, разрыхляют пассивирующую коллоидную пленку гидроокиси никеля, образующуюся при снижении кислотности вследствие восстановления ионов водорода, делают её менее однородной и более проницаемой. Это приводит к ускорению её восстановления и, вследствие этого, увеличению катодного тока восстановления ионов никеля.

Перемешивание суспензии усиливает катодную деполяризацию вследствие абразивного действия движущихся частиц, уноса пузырьков водорода и обновления электролита в прикатодном пространстве. Деполяризующее воздействие перемешивания растет с увеличением концентрации дисперсной фазы (ДФ). Ультразвук оказывает большее активирующее действие на осаждение никеля, чем КЭП (рис. 2). В зависимости от концентрации ДФ и интенсивности УЗК характер его влияния на катодную поляризацию может быть различным. Как следует из рис. 2, при осаждении из суспензии с 3 г/л TiCN ультразвук интенсивностью 0,9 и 1,28 Вт/см<sup>2</sup> способствует увеличению катодного тока восстановления ионов никеля при низких плотностях тока, затормаживая катодные процессы при превышении 15 А/дм<sup>2</sup>, видимо, вследствие слишком интенсивного движения суспензии, которое затрудняет адсорбцию ионов никеля на катоде.

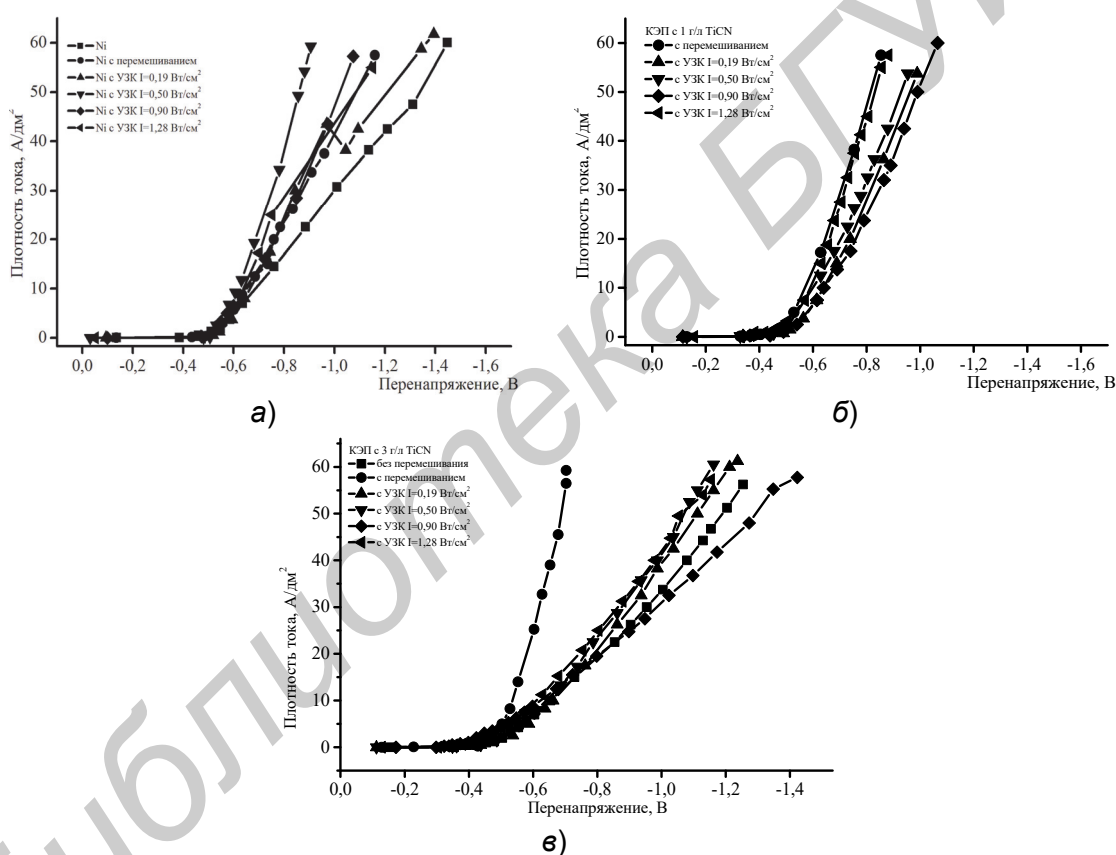


Рис. 2. Влияние перемешивания и интенсивности ультразвука на катодную поляризацию процесса осаждения из электролита без добавки (а), с содержанием карбонитрида титана 1 г/л (б) и 3 г/л (в).

Ультрадисперсные частицы упрочняющей фазы, концентрируясь по границам зерен, препятствуя их росту, несколько уменьшают размер зерна и разнородность осадка. Размеры зерна покрытий уменьшаются с увеличением плотности тока и концентрации дисперсной фазы. Предварительное диспергирование суспензии в ультразвуковом поле способствует формированию более мелкокристаллических, однородных по размеру зерна осадков со сглаженной поверхностью. Использование импульсного тока позволяют получать более сглаженные осадки с изотропным развитым микро-рельефом. Характер изменения структуры с ростом плотности тока сохраняется, но размеры зерен уменьшаются.

Механические и эксплуатационные свойства КЭП зависят от структуры матрицы, концентрации и свойств дисперсной фазы. Наночастицы упрочняющей фазы, внедряясь в электролитически осаждаемый металл или контактируя с его поверхностью, нарушают кристаллическую структуру и образуют дефекты (дислокации) в кристаллической решетке, вызывая дисперсионное упрочнение матрицы. Включенные в покрытие дисперсные частицы являются макробарьерами для смещения дислокаций.

Как показали проведенные исследования (рис. 3, а), с увеличением концентрации TiCN в электролите Уоттса от 1 до 10 г/л микротвердость покрытий никель-TiCN увеличивается от 2500 до 3500 МПа [1]. Твердость осадков возрастает с увеличением плотности тока и температуры электролита. Электроосаждение в ультразвуковом поле приводит к увеличению микротвердости КЭП на 13,5-35% в зависимости от интенсивности УЗК (рис. 3, б) [2].

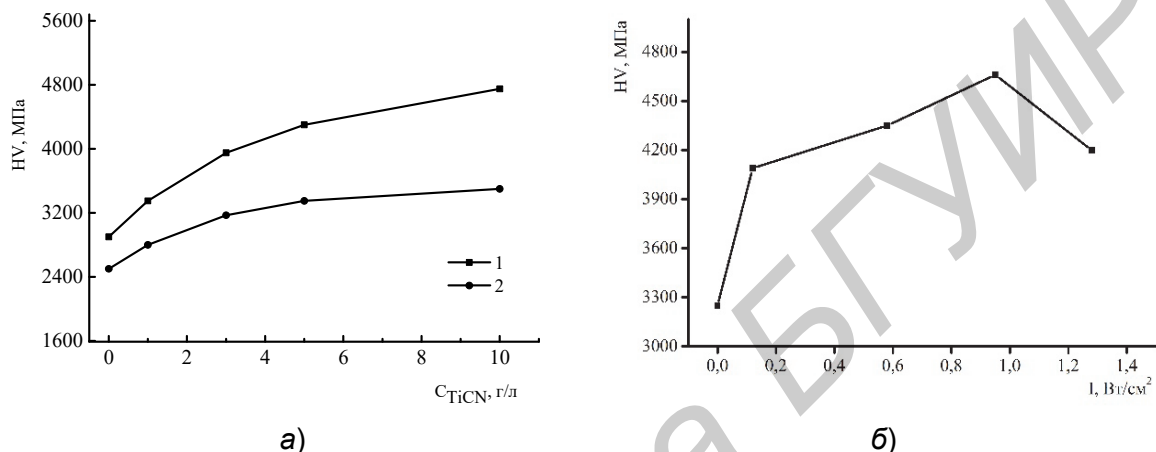


Рис. 3. Влияние состава электролита (а) и интенсивности ультразвука (б) на микротвердость композиционных никелевых покрытий, электролит Уоттса:  $C_{TiCN}=5$  г/л;  $i=5$  А/дм<sup>2</sup>: 1 – электролит с сульфатом натрия; 2 – электролит Уоттса.

Микротвердость КЭП никель-карбонитрид титана, полученных на импульсном токе, возрастает до 4000-6000 МПа [1]. Наиболее твердые покрытия получены при частоте 10-100 Гц, увеличение частоты более 100 Гц приводит к формированию осадков в более равновесных условиях, что сопровождается снижением микротвердости и повышением пластичности. Этот эффект прекращается при частоте более 500 Гц. Реверсированный ток позволяет формировать пластичные осадки с твердостью 4000-4500 МПа, причем с увеличением длительности прямого импульса наблюдается снижение микротвердости.

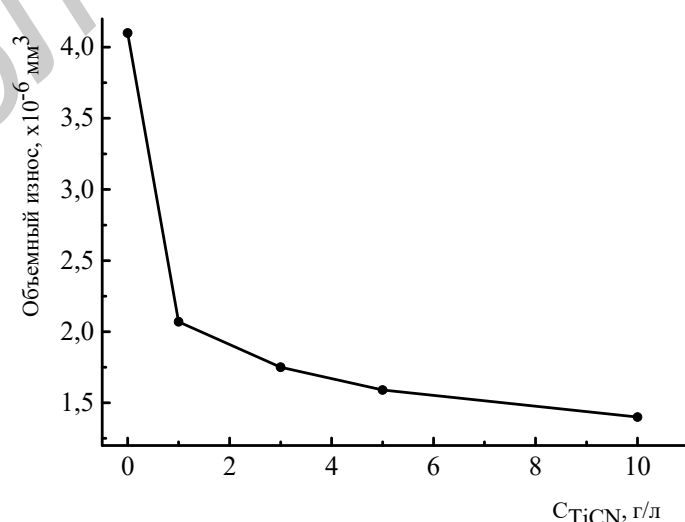


Рис. 4. Влияние дисперсной фазы на износостойкость КЭП никель-TiCN.

Соосаждение с металлической матрицей никеля наночастиц дисперсной фазы приводит к значительному снижению объемного износа получаемых покрытий. Износостойкость КЭП резко возрастает с увеличением содержания карбонитрида титана в электролите (рис. 4). Так при 5 г/л TiCN в электролите объемный износ в 3 раза снижается по сравнению с чистым никелем. В условиях трения на воздухе без смазочного материала наблюдается снижение коэффициента трения с 0,5 (для никеля) до 0,18-0,28 для КЭП. Покрытия, полученные при различных параметрах реверсированного тока, имеют коэффициент трения равный 0,2. Таким образом, при трении без смазочного материала включение дисперсной фазы обеспечивает КЭП высокие антифрикционные свойства.

Нестационарные режимы электролиза позволяют изменять величину объемного износа от 0,68 до  $4,13 \times 10^{-6}$  мкм<sup>3</sup>. Наиболее износостойкие КЭП получены на низких (10 Гц) и высоких (500-1000 Гц) частотах импульсного тока и на реверсированном токе.

Введение в состав электролита никелирования нанопорошка карбонитрида титана приводит к формированию более плотных мелкокристаллических осадков с повышенной коррозионной стойкостью (табл. 1).

Таблица 1  
Влияние условий формирования на коррозионную стойкость КЭП,  $i=5$  А/дм<sup>2</sup>,  $T=50$  °С

Концентрация TiCN, г/л	Интенсивность УЗК, Вт/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Концентрация TiCN, г/л	Интенсивность УЗК, Вт/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч
0		0,023833	3	0,5	0,010417
1		0,013021	3	0,9	0,010417
1	0,19	0,018229	5		0,015625
1	0,5	0,013021	5	0,058	0,015625
1	0,9	0,007813	5	0,19	0,017361
1	1,28	0,010417	5	0,33	0,014167
3		0,013021	5	0,44	0,008681
3	0,19	0,007813	5	1,7	0,015625

Таким образом, установлено, что включение в никелевую матрицу нанопорошка карбонитрида титана позволяет формировать композиционные покрытия с повышенными физико-механическими свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Дежунов Н.В. Электроосаждение наноконпозиционных покрытий на основе никеля / «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании» // Сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, с. 58-59.
2. Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Дежунов Н.В., Богуш Н.В. Влияние ультразвука на формирование композиционных никелевых покрытий / «Современные средства связи» // Материалы XX МНТК.– Минск, 2015, с. 88-90.