

## СВОЙСТВА МАКРООДНОРОДНЫХ КЭП С МАТРИЦЕЙ ИЗ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЖИМАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА

*Казанский государственный медицинский университет,  
пр. Серова, д.4, г. Казань, 420012, Россия*

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с матрицей из никеля наиболее изучены в связи с легкостью их формирования. Это объясняется хорошей адсорбируемостью ионов никеля на частицах второй фазы и высоким сродством с ним металла матрицы [1].

Однако остается нерешенным ряд вопросов: необходимость достижения однородности свойств по поверхности и объему КЭП, исключения пор и упрочнения связи металл – дисперсные частицы (ДЧ), повышение сцепляемости с основой и проблемы коррозии. Попытки решения этих вопросов сводились к использованию монодисперсных порошков [1], что экономически нецелесообразно, либо термообработке [2], что помимо усложнения техпроцесса приводит к разупрочнению металла матрицы.

Использование режимов периодического тока (ПТ) в практике гальваностегии и нанесения КЭП [3] показывает возможность управления структурой металла, ее состоянием и микротопографией, сцепляемостью с основой и другими свойствами. В конечном счете все это позволяет получать функциональные КЭП [4]. Нанесение КЭП проводилось из электролита Уоттса, в качестве частиц второй фазы использовались  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrC$ , концентрация их в растворе составляла 40 г/л. Использовался ранее описанный источник ПТ [5], отношение тока максимума катодной ветви к току максимума анодной  $\beta = Im^K/Im^A$  варьировалось от 0,5 до 5.

Повышение прочности сцепления КЭП с подложкой (рис. 1) с уменьшением  $\beta$  связано с образованием более устойчивых кристаллов никеля в начальной стадии электрокристаллизации и формированием мелкозернистого осадка. Эти данные согласуются с результатами роста начальных слоев никеля на соответствующем монокристаллическом электроде. Увеличение соотношения  $Im^K/Im^A$  приводит к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния (возрастает протяженность межзернистых границ) [5] и увеличению предела прочности на растяжение (рис. 1).

Повышение микротвердости покрытий с увеличением амплитуды анодной составляющей объясняется мелкозернистостью осадка металла матрицы, обусловленной как режимами электролиза, так и внедрением высокодисперсных частиц (рис. 2). Выделяясь на катоде в виде самостоятельной фазы, частицы ингибируют рост кристаллов и могут привести к блокированию некоторой доли поверхности. Осадок никеля при включении ДЧ становится более мелкокристаллическим в результате увеличения центров кристаллизации за счет примесных дефектов. Повышение амплитуды анодной составляющей тока уменьшает шероховатость (рис. 2), что можно объяснить также мелкозернистостью осадка матрицы и включением высокодисперсных частиц (табл. 1).

Таким образом, из анализа физических свойств КЭП, полученных при нестационарных режимах электролиза, следует, что основным параметром, определяющим качество покрытий, является соотношение количества электричества, протекающего в катодном и анодном направлении в течение периода. Варьирование параметров ПТ при получении КЭП с матрицей из никеля позволило выявить возможность фракционного отбора и внедрения в матрицу близких по размеру ДЧ. Соответствие размеров кристаллов электрокристаллизуемого металла с размерами включаемых частиц при варьировании  $\beta$  наблюдалось ранее [6].

Особенности формирования КЭП с матрицей из никеля являются следствием закономерных изменений условий электрокристаллизации металла-матрицы. Электроосаждение КЭП при постоянном токе протекает с заметной агломерацией ДЧ на поверхности катода. Учитывая, что согласно данным, приводимым в [1], ионы никеля значительно адсорбируются на поверхности

частиц и являются “собственно стимуляторами” соосаждения, отмеченный эффект отражает специфику стадий удерживания и заравнивания ДЧ. В действительности количество и размеры включений частиц в объеме значительно меньше, чем на поверхности катода [6], что свидетельствует об отторжении более крупных частиц или агломератов растущим осадком никеля.

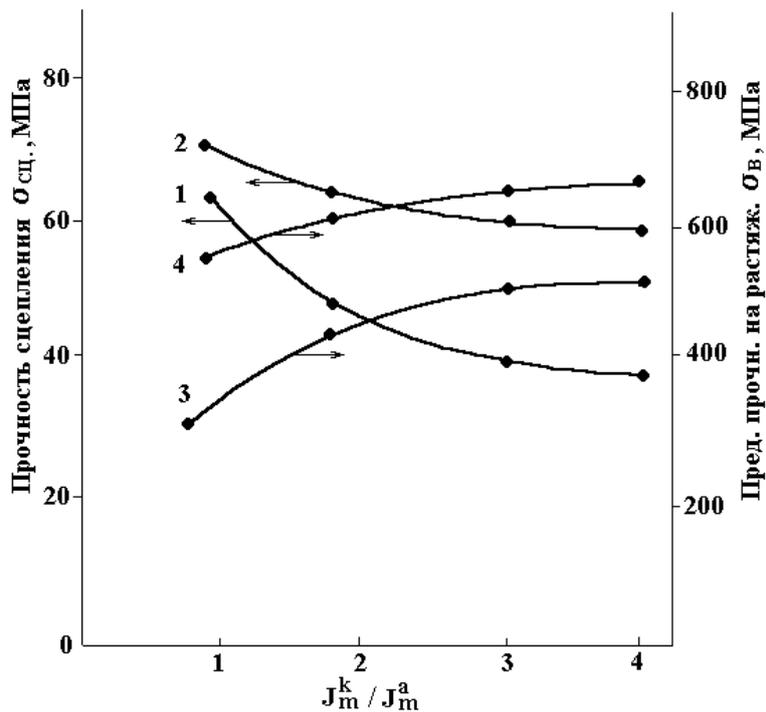


Рис. 1. Влияние параметра  $\beta$  на прочность сцепления с основой и предел прочности на растяжение КЭП: 1,3 – Ni-ZrC; 2,4 –  $Al_2O_3$ .

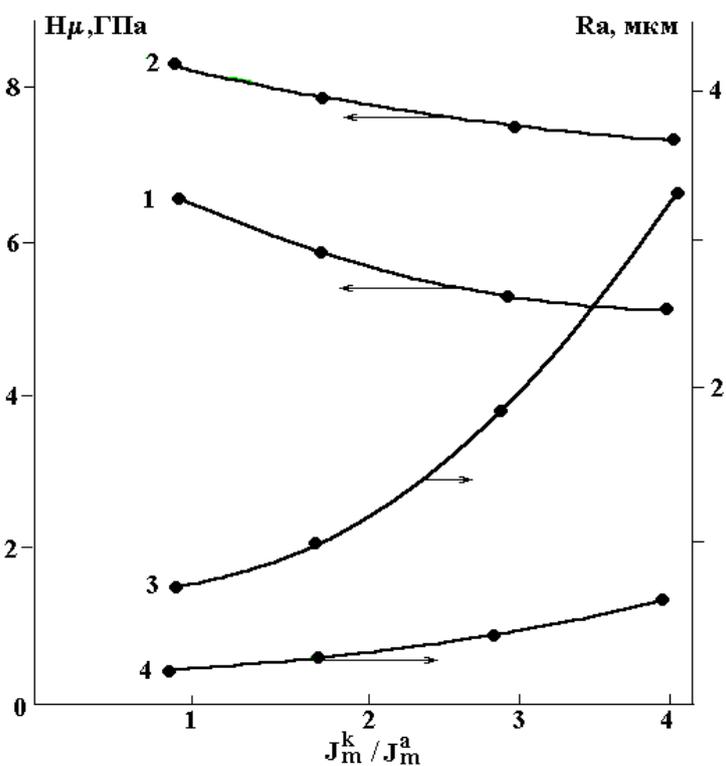


Рис. 2. Влияние параметра  $\beta$  на микротвердость и шероховатость КЭП: 1,3 – Ni-ZrC; 2,4 –  $Al_2O_3$ .

Таблица 1. Влияние режимов электролиза на состав и износостойкость КЭП ( $i_{cp} = 4 \text{ A/дм}^2$ ,  $h = 200 \text{ мкм}$ ,  $c = 40 \text{ г/л}$ )

№	КЭП	Начальная фракция ДЧ, мкм	Основная фракция ДЧ в КЭП, мкм			Износ, мг		
			$\beta = 1,5$	$\beta = 2,5$	$\beta = \infty$	$\beta = 1,5$	$\beta = 2,5$	$\beta = \infty$
1	Ni	–	–	–	–	19,1	20,2	24,3
2	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5–0,7	3,0–4,0	4,5–5,0	6–7	17,5	18,3	23,1
3	Ni-ZrO <sub>2</sub>	0,5–5,0	2,0–3,0	3,0–3,5	4,0–4,5	17,8	18,1	19,5
4	Ni-ZrC	0,5–3,0	0,5–1,5	1,5–2,0	2,0–3,0	16,5	17,2	19,0

Не исключая возможности механического захвата ДЧ, находящихся в состоянии длительного контакта с металлом за счет адсорбционно-индуцированного сдвига их заряда в сторону положительных значений, сужение размеров включений (табл. 1) указывает на тенденцию их соответствия рельефу и морфологии поверхности осадка. Увеличение анодной составляющей при постоянстве средней величины плотности тока последовательно повышает степень равномерности распределения частиц второй фазы по поверхности и объему покрытия с уменьшением размеров включаемых ДЧ. Последнее позволяет получать макрооднородные по составу КЭП, определяющие свойства покрытий. В частности, наблюдается повышение их износостойкости (табл. 1) и коррозионной стойкости (табл. 2).

Таблица 2. Влияние режимов электролиза на коррозионную стойкость покрытий никелем и его КЭП ( $i_{cp} = 4 \text{ A/дм}^2$ ,  $c = 40 \text{ г/л}$ ) в 10% растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $t = 60^\circ\text{C}$

№	Покрытие	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч		
		$\beta = \infty$	$\beta = 2,5$	$\beta = 1,5$
1	Ni	8,5	7,8	6,5
2	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8	7,0	6,0
3	Ni-ZrO <sub>2</sub>	7,3	6,5	5,5
4	Ni-ZrC	7,0	6,0	5,7

Таблица 3. Содержание ДЧ и микротвердость КЭП с матрицей из никеля ( $i_{cp} = 4 \text{ A/дм}^2$ ,  $c = 40 \text{ г/л}$ ,  $\tau = 1 \text{ час}$ )

№	Покрытие	$a_m$ , %		Микротвердость, ГПа	
		$\beta = \infty$	$\beta = 2,5$	$\beta = \infty$	$\beta = 2,5$
1	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0–6,0	5,0–6,0	4,0–4,5	5,0–6,0
2	Ni-ZrO <sub>2</sub>	5,5	5,0–6,0	6,0–6,2	6,5–7,0
3	Ni-ZrC	4,0–4,5	4,0–5,0	6,2–6,5	7,0–7,5

Повышение коррозионной стойкости, по-видимому, связано, с одной стороны, с изменением структуры никелевой матрицы в режимах ПТ, с другой, – с экранированием поверхности матрицы частицами второй фазы.

На основе поляризационных, структурных и других исследований с учетом физико-механических свойств конкретных КЭП (табл. 3) предложен режим периодического тока  $\beta = 2,3–2,5$  для нанесения покрытий. Промышленные испытания изделий с КЭП никеля подтвердили обоснованность этого выбора с точки зрения эксплуатационных свойств покрытий.

Большинство КЭП с матрицей из никеля наносились на стальные изделия без подслоя меди, что требовало исключения пор в осадках и получения покрытий с однородной кристаллической структурой матрицы при равномерном объемном распределении в ней соосажденных частиц. В основном оно определялось режимами электролиза и природой ДЧ. Использование различных КЭП на основе никеля позволило в 2–3 раза повысить срок службы технологических ножей (экструдера), в 1,5–2 раза – удерживающих свойства медицинских инструментов, работоспособность зубных боров и других изделий, работающих на износ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М., 1983.

2. *Бородин И.Н.* Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М., 1982.
3. *Озеров А.М., Кривцов А.К. и др.* Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972.
4. *Валеев И.М., Абдуллин И.А., Горячев А.Н.* Источник питания периодического тока с обратным импульсом для гальванических ванн // Вестник машиностроения. 1981. № 5. С. 71–72.
5. *Валеев И.М., Абдуллин И.А. и др.* О структуре композиционных покрытий, полученных при нестационарных режимах электролиза // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. С. 603–605.
6. *Абдуллин И.А., Головин В.А.* Особенности формирования композиционных электрохимических покрытий в режимах периодического знакопеременного тока // Защита металлов. 1987. Т. 29. № 4. С. 686–688.

*Поступила 20.12.99*

### **Summary**

It is shown that the diminution of the ratio of current maximum of cathodic part of periodic current to current maximum of anodic part leads to rise of adhesion strength with CECP that is caused by formation of a close-grained precipitate. The variation of periodic current parameters allows to carry out fractional selection of electrodeposited particles, to increase uniformity of their allocation in a nickeliferous matrix and to receive macrouniform composition plating with necessary functional properties.

---