

**Мардаревич Р.С.,\***  
**Винар В.А.,\***  
**Слєпко Р.Т.,\*\***  
**Василів Х.Б.\***

\* Фізико - механічний інститут  
 ім. Г.В. Карпенка НАНУ,  
 \*\* Львівський національний університет  
 ім. І.Франка,  
 м. Львів, Україна  
 E-mail: vynar.va@gmail.com

## ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ТРИБОКОРОЗІЮ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

УДК 620.178.169

DOI: 10.31891/2079-1372-2018-89-3-6-10

Вивчено трикорозійну поведінку електрохімічного Ni, композитного Ni-B та хімічного Ni-P-покриттів у розчині сульфатної кислоти. Встановлено, що катодна поляризація знижує зносостійкість покриттів у 1,2 ... 2,3 рази. Електрохімічне композитне покриття Ni-B після відпалу при 900 °C утворює нову гетерогенну структуру, що складається з твердого розчину нікелю та включень боридних зерен Ni<sub>3</sub>B. Висока твердість і достатня стійкість до водню визначають підвищену зносостійкість цього складу порівняно з іншими. Рівень зносу Ni-P покриття при терті з одночасним наводнюванням зменшується в 2,1 рази порівняно із зносом без впливу водню.

**Ключові слова:** нікель, гальванічні покриття, термообробка, трибокорозія, водень, коефіцієнт тертя.

### Вступ

Корозійно - механічне зношування є одним з найбільш розповсюджених видів руйнування контактуючих поверхонь в умовах впливу корозійного і механічного факторів на роботу фрикційної пари. Роль трибокорозійного чинника в процесі тертя маловивчена через складність і швидкоплинність електрохімічних та трибохімічних процесів у зоні контакту поверхонь, деформаційно-напружений стан, структурно - фазовий і хімічний склад яких циклічно змінюються [1]. Розчинення поверхневих плівок трибошару в активних середовищах, посилене впливом трибоелектричного, термоелектронного та інших ефектів, призводить до зростання струмів корозії та поляризації елементів трибосистеми і розряду іонів водню середовища. Тому, в умовах трибокорозії завжди присутнє водневе зношування, яке буде проявлятися більшою чи меншою мірою залежно від кількості виділеного та абсорбованого металом водню.

Мета роботи – вивчення фрикційної взаємодії матеріалів з функціональними елементами технологічного обладнання на прикладі модельних триботехнічних пар: гальванічні покриття на основі нікелю – корундовий індентор, що працюють у кислому середовищі в умовах катодної поляризації та за її відсутності.

### Матеріали та методика досліджень

Гальванічне нікелеве покриття товщиною 50 ... 60 μm наносили на зразки з сульфатхлоридного електроліту, композиційне електрохімічне покриття (КЕП) нікель-бор, аналогічної товщини – з суспензії аморфного бору у сульфатхлоридному електроліті нікелювання. Розроблений хімічний склад ванни, параметри електролізу і гідродинамічні режими перемішування суспензії забезпечують електроосадження якісного композиційного шару нікель-бор з рівномірним розподілом частинок бору та їх вмістом у нікелевій матриці 4,8 ... 5,3 mass.% [2]. Нікельфосфорне покриття, товщиною 25 ... 28 μm і вмістом фосфору 11 ... 12,5 mass.%, наносили методом хімічного осадження з кислого електроліту. Термічну обробку (ТО) зразків з покриттями проводили відпалом у вакуумній печі за температури 450 °C і тривалістю 1 h, зразки з КЕП Ni-B додатково відпалювали при 900 °C, 1 h.

Рентгеноструктурний аналіз отриманих покриттів проводили на дифрактометрі ДРОН-3М у Cu-K<sub>α</sub> випромінюванні. Електронномікроскопічні дослідження структури покриттів і поверхонь тертя проводили на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

Трибокорозійні дослідження пластинчатих зразків розміром 50 × 40 × 5 mm з покриттями проводили за схемою тертя “площина - сфера” на установці тертя зі зворотно - поступальним переміщенням контактуючих поверхонь [3]. Навантаження на індентор (матеріал Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d = 9 mm) становило 2 N, робоче середовище – 0,5 M водний розчин сульфатної кислоти.

### Аналіз результатів досліджень

Опір покриттів зношуванню оцінювали за шириною доріжки тертя на поверхні плоского зразка з покриттям, утвореній рухомим індентором. Отримані результати вказують на те, що всі покриття у

вихідному стані (до термічної обробки) володіють близькими значеннями величини зносу, ширини їх доріжок становлять від 150 мкм для нікель - боридного покриття і до 170 мкм для гальванічного нікелевого (рис. 1).

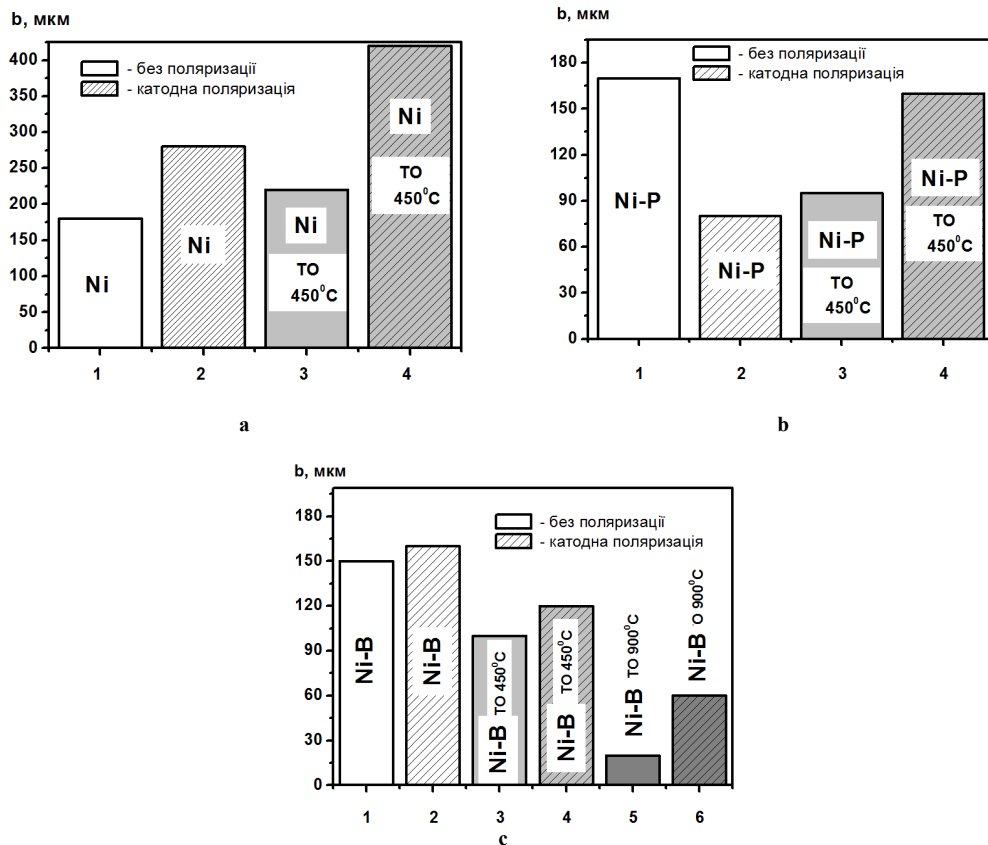


Рис. 1 – Ширина доріжок тертя, утворених індентором на поверхні покриттів: а – Ni; б – Ni-P; с – Ni-B

Відпал при 450°C покриттів Ni-B та Ni-P докорінно змінює їх структуру та фазовий склад. Твердофазна взаємодія частинок бору з нікелевою матрицею за типом реакційної дифузії супроводжується частковим або повним їх розчиненням і утворенням твердого розчину та боридів нікелю  $Ni_3B$  [5]. Новоутворені структурні складові займають більший об'єм у матриці, ніж дисперсні частинки у вихідному стані. Тому термічна обробка є додатковим чинником, який, підвищуючи об'ємний вміст зміцнювальної боридної фази в покритті та його мікротвердість від 2,7 ... 3,8 до 5,5 ... 6,8 GPa, забезпечує зменшення інтенсивності зношування. За температури відпалу 900 °C розміри боридних зерен збільшуються до 5 ... 7 мкм, формується композиційна матрично наповненого типу з твердістю 8,4 ... 9,0 GPa та найвищою зносотривкістю (рис. 1 с).

Не менш результативним є вплив відпалу на показники зношування нікельфосфорного покриття, для якого фрикційна взаємодія індентора з поверхнею не термообробленого сплаву характеризується високою об'ємною втратою матеріалу і коефіцієнтом тертя та найбільшою тривалістю припрацювання. Цьому сприяє невисока (4,32 ... 4,51 GPa) твердість покриття, яке у вихідному стані має аморфну структуру і складається з твердого розчину фосфору у гранецентрованій кубічній та гексагональній формах ґратки нікелю [6]. Перетворення аморфного стану у рівноважний кристалічний в результаті нагрівання є багатостадійним процесом, що характеризується появою кількох проміжкових фаз. На першій стадії кристалізується метастабільна фаза пересиченого твердого розчину  $Ni_xP_y$  у гексагональній формі. Підвищення температури відпалу до 400°C призводить до розпаду твердого розчину з утворенням продуктів другої стадії кристалізації – рівноважної суміші фаз Ni та  $Ni_3P$ . Структурні перетворення супроводжуються значним підвищенням мікротвердості покриття, яка після витримки за температури 450 °C становить 8,53 ... 9,21 GPa. Це відображається на триботехнічних характеристиках термооброблених покриттів: коефіцієнт тертя зменшується до 0,09, а величина зношування – у 2 рази порівняно з покриттям у вихідному стані (рис. 1, b, 2, b).

Фрикційна взаємодія індентора з поверхнею катодно поляризованих зразків характеризується збільшенням величини зносу майже всіх досліджуваних покриттів (рис. 1). Різна морфологія, хімічний і фазовий склад покриттів зумовлюють неоднакову їх абсорбційну здатність і поведінку водню в структурі шару (рухливість, сегрегаційну схильність, хімічну активність, тощо), тому вплив електролітичного на-

воднення на характер та інтенсивність зношування кожного покриття не є універсальним. Так, величина зносу нікелевого покриття у вихідному стані збільшується у 1,5, а відпаленого при 450 °С – майже в 2 рази, що свідчить про більшу схильність рекристалізованої структури до водневого окрищення.

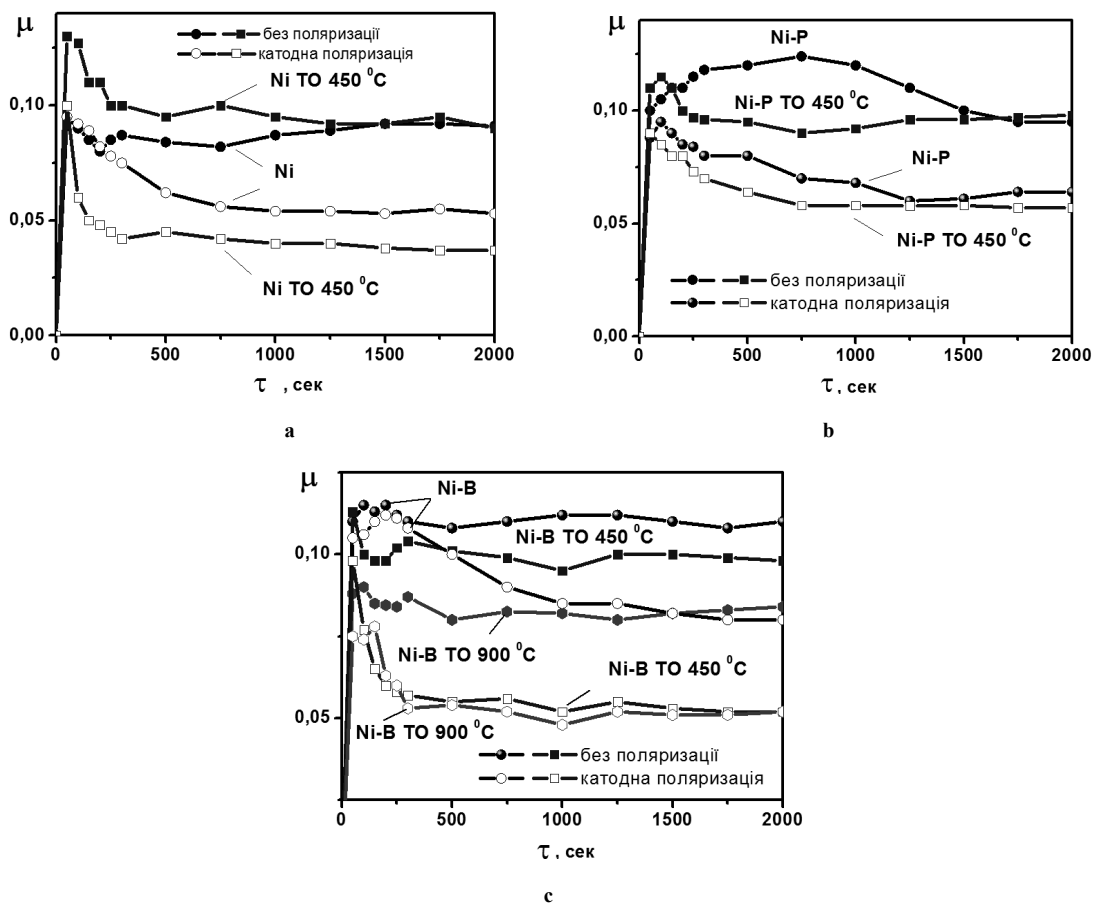


Рис. 2 – Зміна коефіцієнтів тертя фрикційних пар корундовий індендор – покриття:  
а – Ni; б – Ni-P; в – Ni-B

У вихідному стані електроосаджений нікель містить  $20 \dots 26 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  розчиненого водню, що на порядок перевищує рівноважну концентрацію його атомів у нікелі металургійного походження. Тобто в післяелектролізний період високорухливий атомарний (іонізований) водень дифундує з пористості гратки в численні об'ємні дефекти структури, утворені в результаті пошарового росту кристалітів, в основному по зеренних і субзеренних границях дислокаційного або двійникового походження [7]. Ці мікропустоти, виконуючи роль колекторів молекулярного водню чи інших домішок – частинок гідроксидів, або молекул органічних речовин, порушують цілісність структури, спричиняють втрату пластичності та зменшення міцності. За катодної поляризації гальванічного нікелевого покриття у процесі тертя відбувається додаткове насичення поверхневого шару атомами водню, активоване різким підвищенням густини та рухливості дислокацій в зоні пластичного деформування. Збільшення числа наповнених воднем дефектів структури та його концентрації у гратці, очевидно, зменшує сили міжатомного зв'язку і когезійну міцність поверхневого шару покриття, за рахунок чого зростає величина зносу. Подібний і більше виражений негативний вплив катодного наводнення на зносостійкість спостерігається для термообробленого нікелевого покриття. Одногодний відпал при 450 °С приводить покриття в стан близький до рівноважного за рахунок рекристалізаційних перетворень (зниження рівня залишкових напружень і густини дислокацій, ріст зерен) та часткового зневоднення. Разом з цим, утворення продуктів термічного розкладу органічних і гідроксидних домішок, адсорбованих границями зерен та збільшення концентрації вакансій [8] підвищують схильність рекристалізованої структури до наводнення в процесі тертя, сприяючи руйнуванню поверхневого шару в зоні контакту шляхом диспергування.

КЕП Ni-B у вихідному та термообробленому станах на катодно поляризованих зразках характеризується найменшим зносом порівняно з іншими досліджуваними покриттями (рис. 1, с). Мінімальний вплив наводнення на величину зносу спостерігається для нетермообробленого покриття, ширина доріжки тертя на поверхні відпалених зразків при 450 і 900 °С в 1,2 та 2,1 рази відповідно

більша, ніж у ненаводнених зразків. Тобто, характер впливу електролітичного наводнення на деформаційні процеси та руйнування поверхні тертя зберігається таким, як і для “чистого” нікелевого покриття, але менше виражений, через значний вміст (20 ... 45 % об.) в структурі шару частинок аморфного бору чи боридних зерен. Висока перенапряга реакції виділення водню на непровідних частинках бору, незначна воднева проникність і стабільність боридів нікелю у цих умовах є факторами зменшення сорбційної здатності покриття та водневого впливу на інтенсивність зношування.

В умовах катодного наводнення принципово відмінним від решти покриттів є характер та інтенсивність зношування нікельфосфорного покриття у вихідному (до термообробки) стані. Величина зносу у цьому випадку в 2,1 рази менша, ніж неполярисованих зразків. Очевидно, інша поведінка розчиненого іонізованого водню в ґратці аморфного Ni-P сплаву є причиною усунення негативного впливу водневого окрихчення на пластичну деформацію та руйнування поверхні тертя [9]. Включення фосфору в ґратку нікеля при осадженні перешкоджає формуванню далекого порядку в розміщенні атомів металу, сповільнює їх дифузійну рухливість і блокує ріст кристалів. Це призводить до формування ультрадисперсної структури сплаву з розмірами зерен меншими за 5 nm, що рентгеноструктурно визначається як аморфний стан [6]. Однорідність структури і відсутність дефектів кристалічної будови (міжфазні і субзеренні границі, дислокаційні скупчення і дефекти упаковки), здатних нагромаджувати молекулярний водень, призводить до зміни характеру катодного наводнення сплаву, в якому зменшується вміст водню у молекулярному стані при відносному збільшенні долі атомарного. Радикальна зміна сил міжатомного зв'язку іонізованим воднем полегшує перетворення вихідної аморфної структури сплаву в зоні пластичної деформації на проміжкові метастабільні фази, аналогічно структурним змінам другої стадії кристалізації сплаву при його нагріванні до 300 °С. Висока густина і дисперсність когерентних та напівкогерентних виділень проміжкових фаз Ni<sub>3</sub>P і Ni<sub>2</sub>P<sub>5</sub> вносить суттєвий вклад у дисперсійне зміцнення структури і підвищення її зносотривкості.

### Висновки

1. Результати трибокорозійних випробувань покриттів на основі нікелю в умовах катодної поляризації у кислому розчині показали збільшення величини їх об'ємного зносу в 1,2 ... 2,3 рази порівняно з неполярисованими зразками.
2. Найвищими триботехнічними характеристиками володіє КЕП нікель - бор після відпалу при 900 °С, що свідчить про високу стійкість боридної структури до наводнення у процесі тертя.
3. В умовах електролітичного наводнення величина зносу нікельфосфорного покриття у вихідному стані зменшується в 2,1 рази порівняно з його зношуванням за відсутності катодної поляризації.

### Література

1. Kula P. The comparison of resistance to hydrogen wear of hardened surface layers // *Wear*. – 1994. – Vol. 178 – P. 117-121.
2. Мардаревич Р.С. Дослідження процесу електроосадження композиційних покриттів системи нікель–бор // *Вестник нац. техн. ун-та «ХПІ»*. – 2005. – № 15. – С. 107– 110.
3. Винар В.А., Довгунік В.М., Студент М.М. Методичні особливості трибокорозійних досліджень // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2010. – № 5. – С. 59–64.
4. Ковенский И.М., Поветкин В.В., Венедиктов Н.Л. Изменение защитных и механических свойств электролитических покрытий в процессе отжига. // *Защита металлов*, 1992. – Т. 28, № 3. – С. 338-341.
5. Structure-phase transformation in electrochemical boron containing coatings by thermal treatment /Pokhmurskii V., Mardarevych R., Wielage B., Pokhmurska H., Wank A // *Tagungsband zum 8. Werkstofftechnischen Kolloquium, Chemnitz*. – 2005. – Band 22. – P. 33-40.
6. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. – М.: Наука, 1992. – 255 с.
7. Спиридонов Б.А., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Наводороживание никелевых покрытий, полученных на постоянном и импульсном токе // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – № 5 (49). – С. 45–48.
8. Горелик С.С., Блантер М.С. Образование вакансий при рекристаллизации // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1982. – № 2. – С. 90–93.
9. Взаимодействие водорода с металлами / Агеев В.Н., Бекман А.Г., Бурмистрова О.П. и др. М.: Наука, 1987. – 296 с.

Надійшла в редакцію 31.07.2018

**Mardarevych R.S., Vynar V.A., Slepko R.T., Vasylyv Kh.B. Effect of thermal treatment on the tribocorrosion resistance of nickel-based galvanic coatings.**

The tribocorrosion behavior of nickel-based galvanic coatings before and after thermal treatment has been investigated. The influence of hydrogenating on the tribotechnical characteristics of the coatings in a 0.5 M aqueous solution of sulfate acid has been studied.

Galvanic nickel coating of 50 ... 60  $\mu\text{m}$  thickness was applied to samples in sulfate chloride electrolyte. Composite electrochemical nickel-boron coating (CPE) of a similar thickness was applied from a suspension of amorphous boron in a sulfate chloride electrolyte of nickel. The developed chemical composition of the bath, the parameters of electrolysis and the hydrodynamic modes of mixing the suspension provide electrodeposition of a high-quality composite nickel-boron layer with a homogeneous distribution of boron particles and their content in the nickel-matrix of 4.8 ... 5.3 mass%. Nickel-phosphorous coating was applied by the method of chemical precipitation from acidic electrolyte. Thickness of coating was 25 ... 28  $\mu\text{m}$  and phosphorus content was 11 ... 12.5 mass%. Thermal treatment of samples with coatings was carried out by annealing in a vacuum furnace at 450°C for 1 hour. Samples from Ni-B CPE were additionally annealed at 900°C for 1 h.

Tribocorrosion studies of plates 50×40×5 mm with coatings were carried out according to the scheme of friction "plane-sphere" with the reciprocating displacement of contacting surfaces. The load on the indenter ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball,  $\varnothing 9$  mm) was 2 N. Material losses were determined by the width of the friction track.

It is established, that cathodic polarization reduces wear-resistance of coatings in 1,2 ... 2,3 times. An electrochemical composite Ni-B coating after annealing at 900°C forms a new heterogeneous structure. It consists of a solid nickel solution and  $\text{Ni}_3\text{B}$  boride grains inclusions. High hardness and sufficient resistance to hydrogen determine the increased wear resistance of this composition compared with others. Hydrogenating of the Ni-P coating at the friction reduces wear by 2.1 times.

**Key words:** nickel-based galvanic coatings, heat treatment, tribocorrosion, hydrogen, friction coefficient.

**References**

1. Kula P. Comparison of resistance to hydrogen wear on hardened surface layers. *Wear*. 1994. Vol. 178. P. 117-121.
2. Mardarevich R.S. Investigation of the electrodepositing process of nickel-boron based composite coatings. *Vestnik Nats. Technical university "KhPI"*. 2005. No. 15. P. 107- 110.
3. Vynar V.A., Dovgunyk V.M., Student M.M. Methodical features of tribochorous researches. *Physical-chemical mechanics of materials*. 2010. No. 5. P. 59-64.
4. Kovensky I.M., Povetkin V.V., Venediktov N.L. Changing the protective and mechanical properties of electrolytic coatings during annealing. *Protection of metals*, 1992. T. 28, No. 3. P. 338-341.
5. Structure-phase transformation in electrochemical boron containing coatings by thermal treatment /Pokhmurskii V., Mardarevych R., Wielage B., Pokhmurska H., Wank A. *Tagungsband zum 8. Werkstofftechnischen Kolloquium, Chemnitz*. 2005. Band 22. P. 33-40.
6. Povetkin VV, Kovensky I.M., Ustinovschikov Yu.I. *Structure and properties of electrolytic alloys*. Moscow: Nauka, 1992. 255 p.
7. Spiridonov B.A., Gusev AL, Shalimov Yu.N. Hydrogenation of nickel coatings obtained by constant and impulse current. *Alternative energy and ecology*. 2007. No. 5 (49). P. 45-48.
8. Gorelik SS, Blanter MS Formation of vacancies at recrystallization. *Izvestiya of the Academy of Sciences of the USSR. Metals*. 1982. No. 2. P. 90-93.
9. Interaction of hydrogen with metals. Agaev VN, Becman AG, Burmistrova O.P. and others. M.: Nauka, 1987. 296 p.