

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Коробова Ірина Вікторівна

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЗИЦІЙНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТЬ НА ОСНОВІ СПЛАВУ
НІКЕЛЬ - КЮБАЛЬТ
02.00.05 Електрохімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ - 1993



00815498 (Z)

Роботу виконано на кафедрі фізики Дніпропетровського металургійного інституту

Науковий керівник - доктор хімічних наук,
професор Козлов В.М.

Офіційні опоненти - доктор технічних наук,
професор Костін М.А.,
кандидат хімічних наук,
доцент Трофіменко В.В.

Провідна установа - Харківський політехнічний
інститут

Захист дисертації відбудеться "6" квітня 1993р.
о 14 годині на засіданні спеціалізованої ради К 053.24.01
в Дніпропетровському державному університеті за адресою:
320625, м.Дніпропетровськ-10, пр.Гагаріна, 72, Дніпропетровсь-
кий державний університет, хімічний факультет, корп. 16

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці
Дніпропетровського держуніверситету

Автореферат розіслано "1" вересня 1993р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради К 053.24.01

к.х.н., доцент

Малая Р.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РСБСТИ

Актуальність теми. У зв'язку з необхідністю застосування деталей сучасних машин з порівняно дешевих конструкційних матеріалів та зменшення витрат кольорових металів, нержавіючих сталей та жаростійких сплавів стає проблема збільшення різня технологічних властивостей функціональних покриттів.

Одним з шляхів одержання гальванічних покриттів з покращеними фізико-механічними та хімічними властивостями є електроосадження композиційних електролітичних покриттів /КЕП/, яке в останній час зформувалось у самостійну галузь функціональної гальванотехніки.

Проблема одержання покриттів з наперед визначеними властивостями потребує не тільки фундаментальних досліджень кінетики складних електродних процесів, супроводжуваних формування КЕП, але й вивчення структури покриттів, як зв'язуючого між умовами електролізу та властивостями покриттів. Актуальним є також вивчення додаткових умов, що модифікують властивості КЕП, зокрема термічної обробки композиційних покриттів з метою формування остаточної їх структури.

Роботу виконано відповідно держбюджетної теми Г525010001 "Дослідження електрокристалізації та структури полікомпозиційних покриттів з визначеними функціональними властивостями" за планом науково-дослідницьких робіт Міністерства освіти України.

Метою роботи є дослідження особливостей структури та субструктури КЕП на основі сплаву нікель-кобальт; встановлення залежності вмісту часток дисперсної фази від умов електролізу; вивчення впливу температури випалу на фізико-хімічний стан кристалічної матриці та твердих дисперсних часток КЕП; дослідження закономірностей впливу термічної обробки на фізико-механічні та хімічні властивості КЕП з різними частками наповнювача.

Наукова новизна. Уперше проведені структурні та субструктурні дослідження композиційних електролітичних покриттів на основі сплаву нікель-кобальт. Встановлено закономірності формування композиційних покриттів з різними видами включень дисперсної фази.

Реалізовані процеси модифікації властивостей одержаних покриттів через термічну обробку. Запропоновано механізм, що дозволяє з'ясувати модифікацію властивостей покриттів після випалу зміненням фізико-хімічного стану кристалічної матриці та дисперсних часток наповнювача КЕП.

Практичне значення роботи становить у результатах експериментальних досліджень, які дають змогу використання композиційних покриттів у різноманітних галузях виробництва, де потрібні покриття з визначеними властивостями.

Апробація роботи. Основні результати дисертації були повідомлені на XXIII республіканському семінарі з дифузійного насичення та захисним покриттям /Івано-Франківськ, 1990/, Національному конгресі з металознавства та термічної обробки /Варна, 1991/, Науковому семінарі ЦФВЗ "Гальванічні та хімічні покриття сплавами" /Москва, 1992/.

Публікації. По темі дисертації надруковано 6 наукових праць.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури. Перший розділ містить літературний огляд, в якому розглянуто теоретичні й експериментальні роботи щодо одержання композиційних електролітичних покриттів та модифікації їх властивостей через термічну обробку. У другому розділі описано експериментальні методи дослідження. Розділи 3 - 5 присвячені отриманим результатам досліджень і їх обговоренню.

Робота викладена на 128 сторінках машинописного тексту, містить 9 таблиць, 38 рисунок. У списку літератури 126 найменувань.

Методика досліджень. Для досліджень були обрані композиційні електролітичні покриття на основі сплаву нікель-кобальт /кобальт становив 40% мас./ з дисперсними частками оксидів алюмінію, хрому та каоліну. Середній розмір часток наповнювача становив 5 + 7 мкм.

Крім традиційних електрохімічних методів досліджень /поляризаційні вимірювання на стаціонарному електроді, реєстрація парціальних поляризаційних кривих/, застосовували комплекс прямих фізичних методів дослідження структури покриттів: металогра-

фю, електронну мікроскопію та рентгеноструктурний аналіз. Морфологію поверхні росту покриттів вивчали на скануючому електронному мікроскопі. Граніро міцності, відносне подовження та мікротвердість покриттів вивчали методами механічних досліджень. Скалиностійкість покриттів визначали термогравіметричним методом.

Корозійну стійкість та захисну здатність КЕП визначали через витримку КЕП у агресивному середовищі.

ВПЛИВ УМОВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ

Вимірювання парціальних струмів виділення нікелю та кобальту при спільному та роздільному відновленні показали, що, навіть при відсутності твердих дисперсних часток, спільне відновлення нікелю та кобальту приводило до змінення відповідних парціальних струмів. Так /табл.1/, якщо при фіксованому значенні потенціалу струми i_{Ni} та i_{Co} складали відповідно 17 та 24 mA/cm^2 /роздільне відновлення/, то при спільному розряді іони нікелю відновлювались із значною деполаризацією / $i_{Ni} = 34 mA/cm^2$ /. Парціальний струм по іонах кобальту знизювався до 15 mA/cm^2 .

Таблиця 1

Стационарні парціальні струми нікелю та кобальту у mA/cm^2 / ψ катоду = -0,95В/ х.с.е.

	роздільне відновлення	спільне відновлення			
		без часток $D\phi$	з частками $D\phi$		
			каолін	Al_2O_3	Cr_2O_3
i_{Ni}	17	34	20	20	16
i_{Co}	24	15	38	50	24
% Co у матриці		31	66	71	60

При спільному відновленні, певно, атоми кобальту зазнавали великих труднощів при вбудові у кристалічну решітку осаду, що формувався, через що й спостерігали зменшення значення i_{Co} .

При відновленні сплаву нікель-кобальт у присутності дисперсних часток поляризаційні криві відновлення окремих компонентів сплаву мали різний хід у випадку наявності у електроліті-суспензії часток Al_2O_3 , каоліну та Cr_2O_3 .

Як видно з таблиці I, не існувало кореляції між видом часток дисперсної фази та їх впливом на спільне осадження іонів, що формували матрицю сплаву. Разом з тим, наявність часток твердої фази у електроліті помітно впливала на величину парціального струму відновлення кобальту. У ряду $Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow$ каолін величина i_{Co} збільшувалась, причому найбільший вплив спостерігався у випадку часток каоліну. Парціальний струм по іонах нікелю у цей час знижувався в порівнянні з відповідним значенням i_{Ni} при спільному відновленні без часток дисперсної фази. Таким чином можна стверджувати, що наявність твердих часток у розчині сприяла переважному відновленню у сплав кобальту. Цей факт, певно, пов'язаний з переважною адсорбцією на частках дисперсної фази іонів Co^{2+} .

Визначено, що кількість часток дисперсної фази оксидів алюмінію та хрому значно залежала від потенціалу катоду /рис.1/.

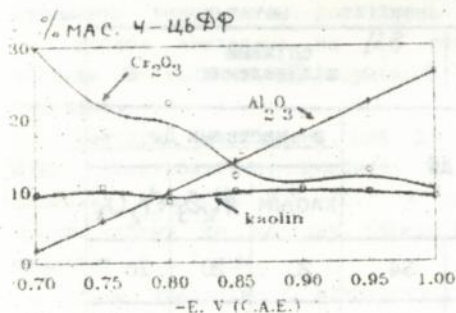


Рис.1. Залежність вмісту часток ДФ від потенціалу катоду

У вивченному діапазоні потенціалів кількість часток оксиду хрому поступово зменшувалась з 20 до 10% мас. У той же час залежність кількості часток оксиду алюмінію від потенціалу катоду була принципово інша: кількість часток Al_2O_3 збіль-

шувалась з 5 до 13% мас.

Як виявилось, кількість часток каоліну у матриці сплаву практично не залежала від величини катодного потенціалу, певно, електрохімічні фактори не впливали на процес формування КЕП в присутності часток каоліну.

Антикатодний хід залежностей вмісту часток Al_2O_3 та Cr_2O_3 у матриці сплаву був пов'язаний, перш за все, з різними електричними властивостями дисперсних часток. Оксид хрому є, як відомо, електропровідним матеріалом, таким чином в процесі електролізу він виконував роль струмопровідної підкладки, на якій відбувався розряд та кристалізація іонів. В умовах зменшення величини катодного потенціалу швидкість відновлення металу матриці відхищувалась, та, відповідно, збільшувалась вигогідність зарощування часток металом матриці. В результаті загальний вміст часток у покритті мав поменшуватись, що і спостерігали експериментально.

У випадку часток Al_2O_3 , адсорбція на них іонів кобальту, певно, була переважним фактором у загальному механізмі формування КЕП, який визначав входження часток у приелектродний шар та удержання їх на поверхні осаду, що формувався. В умовах збільшення величини негативного потенціалу катоду процес включення до осаду часток протилежного заряду полегшувався. Таким чином, вміст часток оксиду алюмінію у покритті підвищувався з ростом катодної поляризації.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТЬ НА ОСНОВІ СПЛАВУ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТ З ВІДМІННИМИ ВИДАМИ ЧАСТОК НАПОВНЮВАЧА

Дослідження морфології поверхні росту композиційних покриттів показали, що введення дисперсних часток мікронного розміру до матриці сплаву приводило до істотного роздріблення рельєфу поверхні осадів, а також до підвищення суцільності шарів, безпосередньо прилеглих до зовнішньої поверхні.

Як показав рентгенографічний фазовий аналіз, матриця КЕП є твердим розчином кобальту у нікелі з г.ц.к. решіткою. Було встановлено, що електролітичні осадки сплаву нікель-кобальт, сдержані без твердих часток, складались з гарно зформованих кристалітів з волокнистою структурою та чіткими міжзерними

границями і середнім поперечним розміром зерен $6 + 7$ мкм. Виявлено, що осадження сплаву нікель-кобальт з електролітів - суспензій, що містили тверді дисперсні частки оксидів алюмінію, хрому та калію, приводило до одержання щільних осадів з однорідним розподілом дисперсних часток в об'ємі матриці сплаву для всіх видів композиційних покриттів.

Було встановлено, що осадки композиційних покриттів мали більш дрібнокристалічну структуру /середній розмір зерен становив $1 + 3$ мкм/, ніж сплав нікель-кобальт, одержаний без твердих часток, але волокнистий характер мікроструктури КЕП був менш виражений. Роздрібнення мікроструктури композиційних покриттів підтверджено результатами електронномікроскопічних досліджень тонкої структури.

Крім того, електронномікроскопічні дослідження КЕП дали змогу зробити висновок, що в присутності дисперсних часток в електроліті умови електрокристалізації сприяли утворенню двійникових та дислокаційних границь в процесі росту кристалітів. Таким чином, ступінь дефектності структури матриці композиційних покриттів був значно вищим за ступінь дефектності сплаву нікель-кобальт, одержаного без наповнювачів.

Про це ж свідчили результати рентгеноструктурного аналізу, згідно з якими, розмір областей когерентного розсіювання /СКР/ матриці КЕП менший /рис. 2/, а густина дислокацій

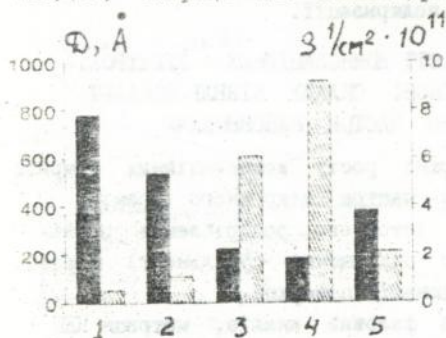


Рис.2. Вплив виду часток D_0 на субмікроструктуру КЕП
 1 - Ni-Co
 2 - Ni-Co + Cr_2O_3
 3 - Ni-Co + Al_2O_3
 4 - Ni-Co + полі комп.
 5 - Ni-Co + КАОЛІН

відповідно вища за аналогічні параметри сплаву нікель-кобальт, одержаний без дисперсних часток. При цьому, найбільший вплив на параметри субмікроструктури чинили частки оксиду алюмінію.

Текстурні дослідження показали, що осаді "чистого" сплаву характеризувались переважною орієнтацією зерен у кристалографічному напрямку $\langle 100 \rangle$. Було встановлено, що під час електрокристалізації сплаву нікель-кобальт з дисперсними частками Cr_2O_3 , вісь текстури практично не змінювалась, а при осадженні з частками Al_2O_3 ступінь текстурованості покриття значно зменшувався, що, певно, пов'язано з характером взаємодії дисперсних часток з поверхнею зростаючих граней. При сумісній присутності дисперсних часток Al_2O_3 та Cr_2O_3 у матриці сплаву полікомпозиційні покриття характеризувались віссю текстури $\langle 110 \rangle$, а покриття, що містили каолін - $\langle 100 \rangle$, однак ступінь текстурованості цих покриттів був меншим, ніж для "чистого" сплаву нікель-кобальт.

Було встановлено, що величина мікротвердості КЕП залежала від виду часток, розподілених у матриці, причому мікротвердість всіх видів композиційних покриттів істотно перебільшувала мікротвердість "чистого" сплаву нікель-кобальт. Виявилось, що найбільшу мікротвердість мали композиційні покриття, що містили частки Al_2O_3 , а найменшу - що містили частки каоліну. Знайдено, що присутність дисперсних часток у матриці сплаву приводила до незначного збільшення границі міцності КЕП в порівнянні з "чистим" сплавом. Показано, що пластичність композиційних покриттів зменшувалась для всіх видів КЕП, від дисперсних часток не чинив істотного впливу на величину відносного подовження.

Виявилось, що модифікація вивчених механічних характеристик має бути пов'язана з тими структурними змінами, що відбуваються у покритті при упродовженні дисперсних часток у матрицю сплаву нікель-кобальт з урахуванням властивостей матеріалу часток. Збільшення протягненості міжзеренних границь та наявність множинних гетерогенних границь розподілу "частка-матриця", що чинять бар'єрний вплив на процес лінення дислокацій, було одним з основних факторів, які сприяли збільшенню мікротвердості композиційних покриттів та зменшенню їх пластичності. Іншим фактором, що впливав на мікротвердість КЕП, була власна мікротвердість матеріалу часток.

При наявному рівні дефектності кристалічної будови матриці було б очікувати різкого збільшення границі міцності КЕП.

Однак відсутність значної адгезії між частками та матеріалом матриці, певно, привело до незначного збільшення величини границі міцності.

В результаті досліджень питомого електричного опору композиційних покриттів було встановлено, що введення до матриці сплаву нікель-кобальт дисперсних часток неорганічного походження з низькою електричною провідністю привело до росту питомого електричного опору всіх видів композиційних покриттів; найбільший опір мали покриття з частками оксиду алюмінію.

Корозійні дослідження сталевих пластин з різними видами композиційних електролітичних покриттів показали, що захисна здатність КЕП перебільшувала захисну здатність "чистого" сплаву нікель-кобальт, зменшення маси сталеві підкладки залежало від виду наповнювача композиційного покриття. Найвищу захисну здатність мали КЕП, що містили оксид алюмінію /рис. 3/, зменшення маси сталеві підкладки дорівнювало 0,8 мг.

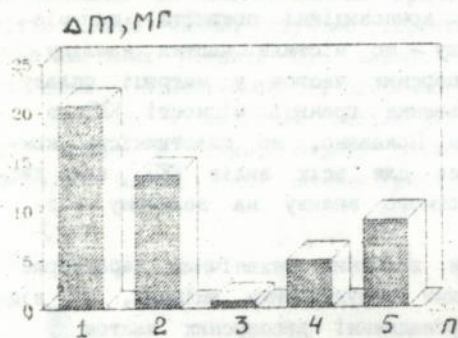


Рис. 3. Зменшення маси сталевих пластин після корозійних досліджень.

Види покриттів:

- 1 - Ni-Co
- 2 - Ni-Co + Cr₂O₃
- 3 - Ni-Co + Al₂O₃
- 4 - Ni-Co + полік.
- 5 - Ni-Co + каоліт

Введення твердих часток оксидів привело до утворення дрібнодисперсної структури матриці КЕП в порівнянні з "чистим" сплавом нікель-кобальт та утворенню більш компактних /менш пористих/ осадів. Беручи до уваги катодний характер захисту покриттями на основі нікелю, збільшення захисної здатності композиційних електролітичних покриттів обумовлене більш високою компактністю осадів, які містять тверді дисперсні частки мікронних розмірів.

МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТЬ ЧЕРЕЗ ТЕРМІЧНУ ОБРОБКУ

Встановлено, що внаслідок термічної обробки в інтервалі температур $600 + 900^{\circ}\text{C}$ ряд змінень відбувся з морфологією поверхні електролітичних покриттів. Якщо дрібнодисперсний характер рельєфу поверхні КЕП з усіма видами наповнювачів зберігався, то судильність шарів, безпосередньо прилеглих до зовнішньої поверхні, для покриттів, що містили оксид алюмінію та каолін, зменшувалась з утворенням мікропор.

Металографічні дослідження показали, що термічна обробка композиційних електролітичних покриттів в інтервалі середніх температур $/300 + 600^{\circ}\text{C}/$ не чинила значного впливу на мікροструктуру шліфів КЕП. В той же час, випал композиційних покриттів у інтервалі температур $600 + 900^{\circ}\text{C}$ приводив до рекристалізації матриці КЕП. Було встановлено, що випал "чистого" сплаву нікель-кобальт у тому ж інтервалі температур також приводив до рекристалізаційних процесів, однак ступінь рекристалізації "чистого" сплаву був значно вищим за композиційні покриття. Якщо, середній розмір зерен термообробленого "чистого" сплаву нікель-кобальт був $100 + 130$ мкм, то для композиційних покриттів цей параметр не перебільшував $8 + 10$ мкм. У рекристалізованому "чистому" сплаві, також як і у композиційних покриттях, мали місце двійники випалу, що характерно для рекристалізованих металів з г.ц.к. решіткою.

Рентгеноструктурними дослідженнями було встановлено, що розмір СКР композиційних покриттів з підвищенням температури випалу зростає, але величина СКР "чистого" сплаву нікель-кобальт була вищою для всіх температур випалу. Знайдено, що для всього ряду вивчених покриттів величина густини дислокацій зменшувалась при збільшенні температури випалу.

Текстурними дослідженнями показано, що термічна обробка при 300°C не приводила до зміни вісі текстури для всіх видів КЕП. У інтервалі температур випалу від 300 до 600°C композиційні покриття, що містили оксид алюмінію та каолін, змінили переважну орієнтацію зерен у напрямку $\langle 311 \rangle$, що було пов'язане, певно, з початком рекристалізаційних процесів та характером розподілу часток Al_2O_3 у матриці сплаву.

Вісь текстури КЕП, що містили Cr_2O_3 , не змінювалась при всіх режимах випалу, однак ступінь текстурованості цього виду покриттів зменшувався при підвищенні температури термічної обробки.

По результатах хімічного аналізу складу КЕП знайдено збільшення масової долі дисперсних часток у покриттях, випалених при температурах більше 600°C . Якщо кількість часток Cr_2O_3 у покритті дорівнювала $5 + 6\%$ мас., то в покритті, випаленому при 900°C , вміст часток оксиду хрому досягав 9% мас. Візуально спостерігали змінення кольору часток Al_2O_3 , що містили покриття після термічної обробки. Якщо частки оксиду алюмінію, що містились у невипаленому покритті, зберігали свій природний білий колір, то частки з випалених покриттів мали блакитний колір. До цього ж змінення кольору часток спостерігалось у покриттях, що були випалені вже при 300°C .

Встановлено змінення характеру розподілу дисперсних часток в об'ємі матриці КЕП, що пройшли термічну обробку в інтервалі температур з 600°C . На підставі результатів аналізу мікрослізів покриттів знайдено, що середній радіус дисперсних часток для всіх випалених КЕП збільшився, а кількість часток в одиниці об'єму зменшилась.

Аналіз сдержаних даних показав, що в результаті термічної обробки в об'ємі композиційних покриттів разом з процесом рекристалізації матриці мали місце явища дифузійного характеру:

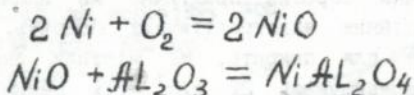
- зникнення більш дрібних часток;
- коагуляція дисперсних часток;
- сфероїдизація часток;
- зменшення концентрації часток в одиниці об'єму.

Про збільшення розмірів дисперсних часток в випалених композиційних покриттях свідчить також зріст інтенсивностей спектрів основних хімічних елементів часток.

За рахунок дифузійних процесів в результаті термічної обробки в об'ємі композиційних покриттів, певно, відбувалось деяке легування матриці елементами дисперсних часток, що підтверджувалось результатами локального хімічного аналізу. При дослідженні термооброблених композиційних покриттів, що містили

каслін, знайдено присутність елементів дисперсних часток / Al та Si / у матриці на відстані до 1 мкм від частки у кількостях відповідно 0,31 та 0,96%об. В той же час ці елементи поблизу часток у невипалених покриттях не ідентифіковані.

При повітряному розмішуванні електроліту - суспензії несучильності між частками та матрицею містили певну кількість кисню. Термічна обробка одержаних покриттів при низькому тиску кисню приводила до внутрішнього окислення матеріалу матриці, який граничив з частками, з утворенням закисів нікелю та кобальту та наступною взаємодією закисів з матеріалом часток з утворенням сполуки з структурою шпінелі за схемою:



Відомо, що шпінелі такого складу - це кристали блакитного кольору, що й було знайдено експериментально.

Содержані результати досліджень дають змогу стверджувати, що дифузійні процеси в об'ємі композиту в результаті термічної обробки привели до змінення стану граничної зони між частками та матрицею. Якщо до термічної обробки ця зона представляла собою гетерогенну границю розподілу "частка - матриця" при відсутності когерентності, то в результаті випалу між частками та сплавом матриці утворилась перехідна зона: матриця $\rightarrow NiO(CoO) \rightarrow NiAl_2O_4$ /реакційний слой/ $\rightarrow Al_2O_3$. Наявність перехідної зони між дисперсними частками наповнювача та матрицею, певно, стала причиною покращення адгезії часток до матеріалу матриці.

Змінення структурного стану кристалічної матриці КЕЛ та стану границі розподілу "частка - матриця" в об'ємі покриття істотно впливають на фізико - механічні та хімічні властивості КЕЛ на основі сплаву нікель-кобальт.

Було встановлено, що мікротвердість покриттів, які пройшли термічну обробку зменшувалась з ростом температури випалу. Для КЕЛ, що містили Al_2O_3 , найбільш значне змінення мікротвердості спостерігалось після випалу при 300°C, а для покриттів з оксидом хрому - в інтервалі температур 300 + 600°C.

Однак мікротвердість всіх видів термооброблених композиційних покриттів була значно вищою за мікротвердість "чистого" сплаву нікель-кобальт, випаленого при тих самих режимах. Так, якщо мікротвердість сплаву нікель-кобальт, випаленого при 300°C дорівнювала 175 кг/мм², то мікротвердість покриттів з оксидом хрому, випаленого при той же температурі, становила 303 кг/мм².

Було встановлено, що границя міцності термооброблених КЕП залежала від виду наповнювача. Міцність покриттів, що містили оксид хрому, після термічної обробки була нижчою за міцність "чистого" сплаву. Але значення границі міцності композиційних покриттів з оксидом алюмінію та каоліном були вищими при всіх режимах випалу.

Одночасно термічна обробка практично не впливала на пластичність композиційних електролітичних покриттів. Значення відносного подовження для покриттів, що містили оксиди алюмінію та хрому не перевищували 2% для всіх режимів випалу. В той же час відносне подовження "чистого" сплаву нікель-кобальт /термообробка при 600°C/ становило 29% та 23% /випал при 900°C/. Збільшення пластичності до 9% спостерігалось тільки для композиційних покриттів з впровадженням каоліну.

Виявлено збільшення скалиностійкості композиційних покриттів з ростом температури випалу. Однак скалиностійкість випалених КЕП суттєво залежала від виду наповнювача. /табл. 2/

Таблиця 2

Скалиностійкість композиційних покриттів
/збільшення маси зразків у мг/см²/

Т-ра випалу \ Вид КЕП	Ni-Co	Ni-Co + Cr ₂ O ₃	Ni-Co + Al ₂ O ₃	Ni-Co + КАОЛІН
25°C	0,23	0,10	0,11	0,20
300°C	0,20	0,21	0,10	0,16
600°C	0,12	0,20	0,10	0,13
900°C	0,15	0,05	0,22	0,12

Як видно з таблиці 2, найбільшу окалинотійкість мали композиційні покриття, що містили оксид хрому, після випалу при 900°C .

Термічна обробка, також, приводила й до збільшення корозійної стійкості композиційних електролітичних покриттів у агресивному середовищі HNO_3 1:1/. Зменшення маси зразків КЕП /рис. 4,5/ залежало як від виду часток наповнювача, так і від режиму випалу.

Рис. 4. Вплив температури випалу на корозійну стійкість КЕП, що містили каолін:

- - без т/о
- × - 300°C
- △ - 600°C
- ◇ - 900°C

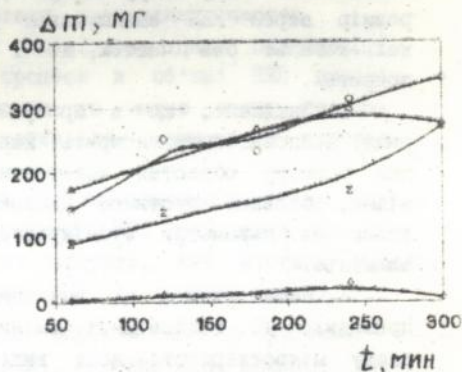
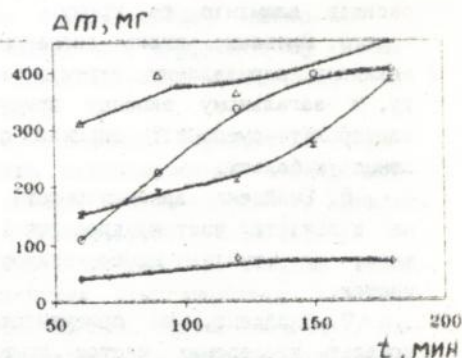


Рис. 5. Вплив температури випалу на корозійну стійкість КЕП, що містили Al_2O_3

- - без т/о
- × - 300°C
- △ - 600°C
- ◇ - 900°C



Визначено, що корозійна стійкість композиційних покриттів з каоліном після випалу при 900°C виявилась найбільшою серед всіх вивчених покриттів.

ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено дослідження структури та субструктури композиційних електролітичних покриттів на основі сплаву нікель-кобальт, що містили тверді дисперсні частки оксиду алюмінію та хрому.

2. Встановлено, що впровадження дисперсних часток до матриці сплаву нікель-кобальт приводило до утворення більш дрібнокристалічної структури матриці з збереженням волокнистого характеру мікроструктури /середній поперечний розмір зерен КЕП зменшувався з $5 + 7$ мкм, для сплаву нікель-кобальт без часток, до $1 + 3$ мкм, для композиційних покриттів/.

3. Знайдено, що в присутності дисперсних часток матриця композиційних покриттів характеризувалась меншим значенням розміру областей когерентного розсіювання та, відповідно, більшою густиною дислокацій. При цьому найбільший вплив на параметри субмікроструктури чинили частки оксиду алюмінію.

4. Встановлено, що змінення структури матриці КЕП приводило до відповідної зміни ряду властивостей покриттів: росту мікротвердості всіх видів КЕП, зменшення їх пластичності, підвищенню захисної здатності покриттів з частками оксидів алюмінію та хрому.

5. Виявлено вплив дисперсних часток в електроліті на величини парціальних струмів відновлення нікелю та кобальту. В загальному випадку присутність дисперсних часток в електроліті-суспензії сприяла підвищенню швидкості відновлення кобальту.

6. Знайдено закономірності впливу потенціалу катоду на кількість часток дисперсної фази в покриттях. Досліджено, що ступінь цього впливу залежить від природи часток.

7. Знайдено, що присутність в матриці сплаву нікель-кобальт дисперсних часток привела до гальмування процесу рекристалізації матриці: середній розмір зерен осадів сплаву нікель-кобальт, випалених при 900°C , становив $100 + 130$ мкм, у випадку КЕП цей параметр не перебільшу-

вав 8 + 10 мкм.

8. Встановлено, що для вивчених композиційних покриттів величина густини дислокацій зменшувалась з ростом температури випалу. Найбільшу зміну густини дислокацій виявлено в інтервалі температур 300 + 600°C.

9. Металографічними дослідженнями поперечних шліфів КЕП з використанням локального хімічного аналізу встановлено, що, внаслідок термічної обробки, в об'ємі КЕП разом із рекристалізацією матриці відбувалися явища дифузійного характеру, що привели до легування матриці сплаву нікель-кобальт елементами дисперсних часток.

10. Результати проведених досліджень дали підставу стверджувати, що дифузійні процеси в об'ємі КЕП внаслідок термічної обробки приводили до зміни стану граничної зони між частками та матеріалом матриці з утворенням перехідного шару.

11. Встановлено, що зміна фізико-хімічного стану матриці та дисперсних часток випалених КЕП приводила до зростання корозійної стійкості покриттів, які містили каолін, та збільшення окислостійкості КЕП з оксидом хрому.

Основний зміст дисертації опубліковано в роботах:

1. Козлов В.М., Коробова І.В., Кленіна С.Я. Влияние термической обработки на структуру и свойства композиционных электролитических покрытий на основе сплава никель-кобальт // XXIII республиканский семинар по диффузионному насыщению и защитным покрытиям: Тез. докл. - Ивано-Франковск, 1990. - С.26.

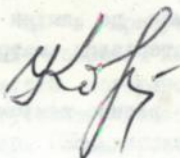
2. Коробова І.В., Козлов В.М. Влияние термической обработки на механические свойства композиционных электролитических покрытий на основе сплава никель-кобальт // Прикладная электрохимия: Межвуз. сб. - Казань, 1990. - С.99-101.

3. Козлов В.М., Коробова І.В., Кленіна С.Я. Влияние термообработки на структуру и свойства композиционных электролитических покрытий на основе сплава никель-кобальт // Национальный конгресс по металлосведению и термической обработке: Тез. докл. - Варна, 1991. - С.116-118.

4. Козлов В.М., Коробова И.В., Алексенко В.Н. Влияние отжига на свойства композиционных электролитических покрытий на основе сплава никель-кобальт // Прикладная электрохимия: Межвуз. сб. - Казань, 1992. - С.24-26.

5. Коробова И.В., Козлов В.М., Гальперн В.В. Электросаждение и структура композиционных электролитических покрытий на основе сплава никель-кобальт // Гальванические и химические покрытия сплавами: Матер. сем. - Москва, 1992. - С.43-44.

6. Коробова И.В., Козлов В.М., Тимошенко В.Н. Влияние отжига на физико-механические свойства КЭП на основе сплавов никеля // Гальванические и химические покрытия сплавами: Матер. сем. - Москва, 1992. - С.44-45.



Підписано до друку 23.07.1993.
формат 60x84/16. Папір друк. № 2. Друк офсетний.
Фіз. друк. арк. 1,0. Облік.-вид. арк. 0,94. Умов. друк. арк. 0,93.
Тираж 100 пр. Замовлення 461. Безкоштовно.

Дніпропетровський металургійний інститут,
320035, Дніпропетровськ, пр. Гігріна, 4

ДЗ ДМетІ, 320005, Лодманське шосе, 3-б.

AB 27.991

AB 27.991

БЕЗКОШТОВНО