

ВИЗНАЧЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Ненастіна Т. О¹., Сахненко М. Д².

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Анотація. Ефективним розв'язанням проблеми довговічності конструкційних матеріалів є нанесення захисних покриттів, що дають змогу значно розширити сферу використання і термін служби виробів. Мета роботи – визначення експлуатаційних властивостей електролітичних покриттів сплавом Co-Ni-Zr, а саме адгезії та мікротвердості. Мікротвердість покриттів установлювали за глибиною вдавлення алмазної піраміди. Адгезію покриття визначали методом зламу. Результати металографічних досліджень довели, що покриття Co-Ni-Zr мають хорошу адгезію до матеріалу підкладки та зберігають її за механічних навантажень. Найбільше значення мікротвердості – 850,0 МПа – отримано в гальваностатичному режимі за умови $i = 6 \text{ А/дм}^2$, у цьому разі вміст цирконію в сплаві становить 1,5 мас.%. Унаслідок проведених експериментів встановлено, що вміст цирконію не впливає на мікротвердість покриття Co-Ni-Zr. Унаслідок збільшення густини струму мікротвердість осаду падає, що можна пояснити досягненням граничної густини струму осадження. Оптимальна густина струму осадження для гальваностатичного режиму становить 6 А/дм^2 , імпульсного – 10 А/дм^2 для отримання покриттів з високою мікротвердістю.

Ключові слова: мікротвердість, режим осадження, адгезія, електролітичні покриття, цирконій.

Вступ

Розвиток технології добутку нових матеріалів у вигляді тонких плівок належить до найбільш пріоритетних напрямів матеріалознавства. Це зумовлено тим, що в тонких плівках, зокрема електролітичних покриттях, властивості матеріалів часто значно різняться від металургійних металів і сплавів.

У багатьох випадках конструкційні метали й сплави не можуть забезпечити надійність та довговічність, необхідні для виробу за високих експлуатаційних навантажень, температур і суворих умов довкілля. Тоді ефективним розв'язком зазначених проблем є нанесення захисних покриттів, що дають змогу значно розширити сферу використання і термін служби виробів.

Методи осадження покриттів застосовуються в різноманітних галузях, таких як машинобудування, атомна промисловість, електроніка, оптика, медичне обладнання та верстатобудування [1–3].

Існує значна різноманітність методів осадження покриттів, починаючи від електроосадження, що є недорогим, легкокерованим і найбільш поширеним, аж до методів хімічного осадження, гарячого й холодного нанесення, термодифузійного оброблення, металізації напиленням, плакуванням. Усі вони

виконують одне завдання – отримання покриттів з унікальними властивостями на різних підкладках. Однак наразі вкрай мало інформації щодо механічних властивостей цих покриттів.

Аналіз публікацій

Останнім часом зростає інтерес до можливості створення багатокомпонентних покриттів із різними комбінаціями складів залежно від умов осадження. Це означає, що, змінюючи параметри осадження, можна впливати на механічні та функціональні властивості осаджених покриттів у широкому діапазоні [4].

Властивості поверхневого шару будь-яких покриттів визначаються макро- і мікронерівностями, макро- і мікроструктурою, величиною та знаком залишкових напружень, фізичними параметрами, пов'язаними з викривленням кристалічної ґратки, щільністю дислокацій тощо.

Властивості поверхневого шару матеріалу деталей також значною мірою визначаються методом і формою виробництва. Так, мікротвердість поверхні покриттів, досягнутої електрохімічним методом, може збільшуватися удвічі-четверо порівняно з матеріалом підкладки.

Вища твердість поверхні деталей підвищує зносостійкість і покращує захист від корозії, що особливо важливо для багатьох виробів, які використовуються в агресивних середовищах [5, 6].

Ще одним із критеріїв якості та міцності гальванічних покриттів є адгезія. Вивчення взаємодії на межі розділу «покриття – підкладка» є важливою темою в розробленні технології нанесення покриття. Ця складність не може бути розв'язана без комплексного підходу, що передбачає встановлення механізмів адгезії та визначення природи контактної взаємодії між атомами покриття й атомами підкладки [7–10].

Розв'язанню цієї проблеми присвячено цю роботу.

Мета і постановка завдання

Метою роботи є визначення експлуатаційних характеристик гальванічних покриттів, а саме адгезії та мікротвердості.

Методика

Електролітичні покриття сплавами Co-Ni-Zr наносили з комплексних цитратних електролітів (табл. 1) на підкладки зі сталі Ст3.

Таблиця 1 – Склад електролітів для осадження покриттів Co-Ni-Zr

Склад	Концентрація, моль/дм ³
CoSO ₄	0,2
NiSO ₄	0,2
Zr(SO ₄) ₂	0,08
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,5

Для підтримання кислотності електроліту в межах 7,5–8 додавали буферний розчин лимонної кислоти в кількості 0,02 моль/дм³.

Хімічний склад отриманих покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ». Аналіз проводили мінімум у трьох точках з подальшим усередненням добутих значень.

Електроосадження проводили уніполярним струмом у стаціонарному та імпульсному режимах ($t_i/t_n=2/2$), варіюючи густину струму.

Адгезію покриттів до основного металу визначали методами зламу під кутом 90° з подальшим полірування колами з фетру та з використанням паст на основі оксиду хрому

з органічними домішками, а також електрохімічним методом.

Мікротвердість покриттів (ДСТУ EN ISO 4516:2022) Co-Ni-Zr і матеріалу підкладки (Ст3) визначали методом Віккерса за глибиною вдавнення індентора (алмазної піраміди з кутом при вершині 136°) на твердомірі ПМТ-3 за умови навантажень $P = 0,02\text{--}0,2$ кг і часу витримки 10 с.

Експеримент проводили після 24-годинного старіння покриттів за кімнатної температури. Значення H_v розраховували за рівнянням:

$$H_v = 1854P/d^2,$$

де d – діагональ вдавнення піраміди, мкм. Вимірювання проводили мінімум у трьох точках з подальшим усередненням показників, довірчий інтервал ± 10 . Товщина покриттів для аналізу становила не менш ніж 30 мкм.

Результати та їх обговорення

Кобальт і нікель мають цінні фізичні та хімічні властивості окремо, а в разі поєднання їх із цирконієм навіть у незначній кількості їх властивості можуть значно поліпшуватись, що приводить до широкої варіативності галузей застосування таких покриттів завдяки синергетичному ефекту. Фізико-механічні властивості тернарного сплаву Co-Ni-Zr оцінювали на зразках, сформованих на підкладках зі сталі Ст3 за відповідною методикою [11, 12].

Результати металографічних випробувань довели, що всі досліджені тернарні покриття Co-Ni-Zr, осаджені як у гальваностатичному, так і імпульсному режимах, мають хорошу адгезію до матеріалу підкладки та зберігають її за механічних навантажень (полірування, зламу під кутом 90°, підготовки шліфів та інших видів механічного оброблення). На шліфі (рис. 1) відсутні будь-які ознаки відшарування покриттів, що підкреслює міцне зчеплення з основою.

Дуже ефективним виявився електрохімічний спосіб дослідження адгезії покриттів. Так, зразки покриттів завішували як катод у ванну з 5 % розчином NaOH та спостерігали появу відшарування завдяки виділенню бульбашок водню.

Для Co-Ni-Zr відшарування покриття спостерігалось після 17 хв оброблення, що свідчить про хорошу адгезію.



Рис. 1. Шліф поперечного перерізу ($\times 100$) зразка сталь – покриття складу, мас. %: $\text{Co}78\text{Ni}20\text{Zr}2$ завтовшки 20 мкм

Дослідження мікротвердості покриттів тернарними сплавами, осаджених на підкладки з маловуглецевої сталі, показали підвищення показників H_v порівняно не тільки з підкладкою ($H_v = 200$ МПа) і покриттями індивідуальних металів, а й з бінарними сплавами (рис. 2).

Підвищення мікротвердості систем «метал – покриття» у 2,5–3,5 рази щодо підкладки є досить вагомим внеском у зміцнення поверхні.

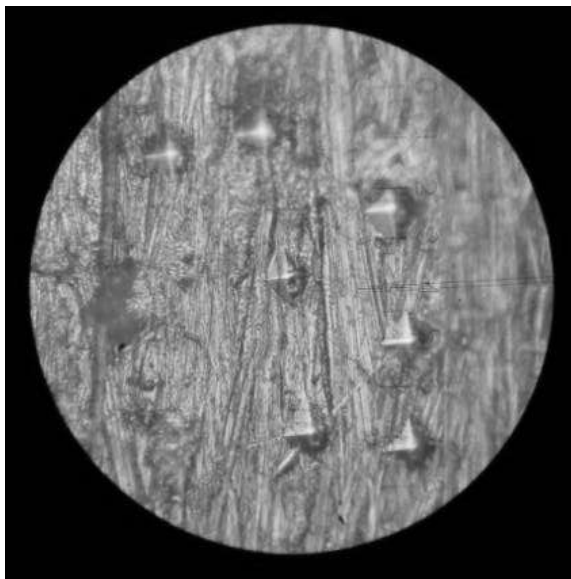
Відомо, що механічні властивості тонкоплівкових систем і внутрішні напруження покриттів визначаються, зокрема макроструктурою покриттів, концентрацією компонентів, рельєфом поверхні та, безсумнівно, фазовим складом тонкоплівкових матеріалів.

Варіюючи умови електроосадження можна формувати покриття з різним ступенем дисперсності структури й, відповідно, властивостей. Кристалічна структура гальванічних покриттів залежить від двох процесів: утворення центру кристалізації на катоді й подальшого зростання кристалів і співвідношення швидкості цих процесів. Характеристики формування структури покриття безпосередньо впливають на морфологію поверхні, що утворюється під час осадження, до того ж найбільший вплив має густина катодного струму [4].

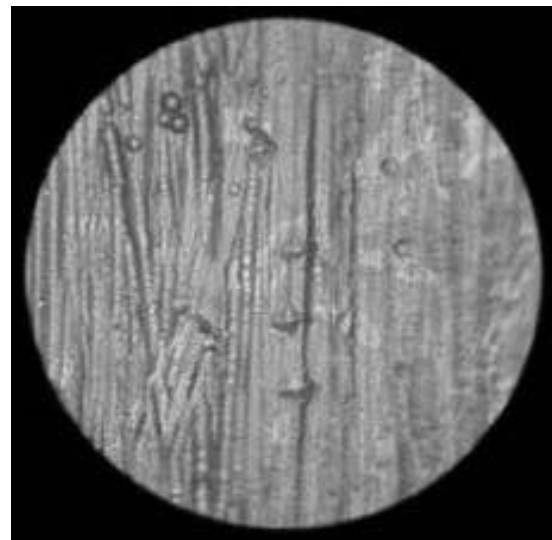
Так, з підвищенням густини струму в гальваностатичному та імпульсному режимах швидкість зародження центрів кристалізації зростає інтенсивніше порівняно зі швидкістю зростання саме кристалів, отже, розмір зерен зменшується, і покриття стають дрібнозернистими (рис. 2).

Залежність мікротвердості H_v тернарних покриттів Co-Ni-Zr від катодної густини струму має екстремальний характер (рис. 3): для стаціонарного режиму в інтервалі густин струму від 2 до 6 $\text{A}/\text{дм}^2$ H_v збільшується зі зростанням i та сягає максимуму $H_v = 850$ МПа.

Необхідно зазначити, що мікротвердість тернарних сплавів Co-Ni-Zr , осаджених стаціонарним струмом, є дещо вищою порівняно із покриттями, отриманими імпульсним електролізом (рис. 3), що можна пояснити меншим вмістом неметалевих домішок.

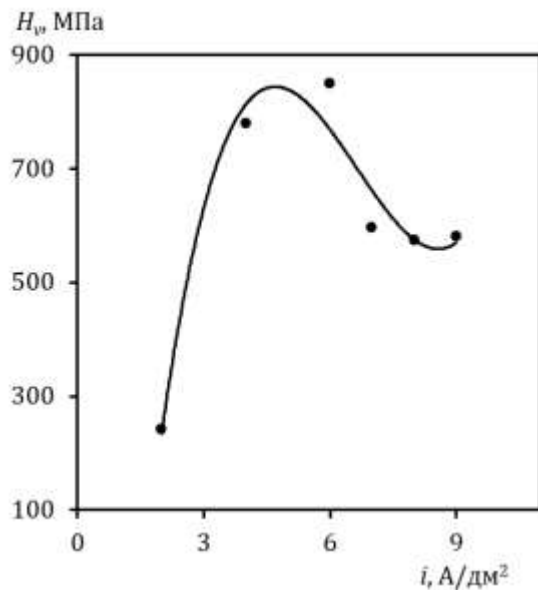


а

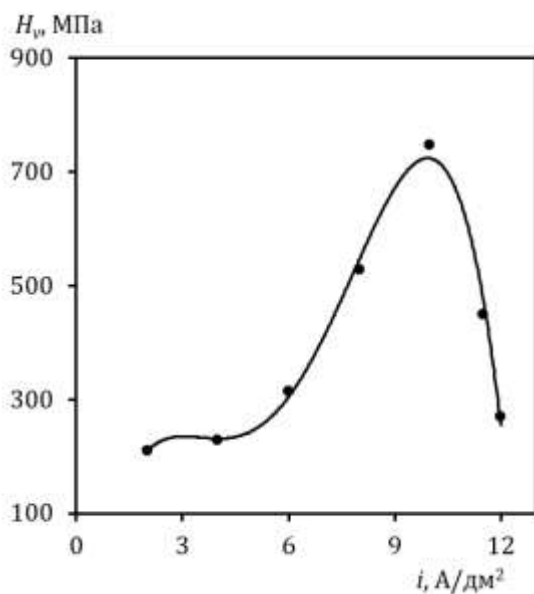


б

Рис. 2. Дактилоскопічні зображення матеріалу основи (Ст3) (а) та покриття сплавом Co-Ni-Zr



а



б

Рис. 3. Мікротвердість за Віккерсом гальванічних покриттів сплавами Co-Ni-Zr, осаджених у гальваностатичному (а) та імпульсному (б) режимах

Така поведінка покриттів пояснюється зменшенням розмірів зерен і конгломератів на поверхні покриттів. Крім того, незначні значення густини струму сприяють більш рівномірному розподілу покриття вздовж поверхні підкладки внаслідок малої швидкості кристалізації.

За умови $i = 6$ А/дм² для гальваностатичного та $i = 10$ А/дм² для імпульсного режиму мікротвердість КЕП на основі сплавів кобальту знижується, до того ж для імпульсного режиму ця залежність більш різка ($H_v = 160$ МПа) через утворення на поверхні

пухких шарів, що розтріскуються й вочевидь містять гідроксиди кобальту.

Висновки

Найбільше значення мікротвердості – 850,0 H_v – добуто в гальваностатичному режимі за умови $i = 6$ А/дм², у цьому разі вміст цирконію в сплаві становить 1,5 мас.%. Із результатів проведених експериментів можна зробити висновок, що вміст цирконію не впливає на мікротвердість покриття Co-Ni-Zr. Унаслідок збільшення густини струму мікротвердість осаду падає, що можна пояснити досягненням граничної густини струму осадження.

Отже, оптимальна густина струму осадження для отримання покриттів із високою мікротвердістю становить для гальваностатичного та імпульсного режимів електролізу 6 А/дм².

Література

- Geyao L., Yang D., Wanglin C., Chengyong W. Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review. *Procedia CIRP*. 2020. Vol. 89. P. 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.05.149>
- Giles C., Lamont-Friedrich C. J., Michl T. D., Griesser H. J., Coad B. R. The importance of fungal pathogens and antifungal coatings in medical device infections. *Biotechnology Advances*. 2018. Vol. 36. Is. 1. P. 264–280. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2017.11.010
- Лунёв В. М., Немашкало О. В. Адгезійні характеристики покриттів і методи їх вимірювання. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2010. 8(1). С 64–71.
- Nenastina T. A., Ved' M. V., Sakhnenko N. D. Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. 57. P. 59–66. <https://doi.org/10.3103/S1068375521010099>
- Шорінов О. В., Долматов А. І., Балущок К. Б., Поливняний С. О. Прогнозування мікротвердості покриттів з порошку АСД-1, отриманих холодним газодинамічним напилюванням. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2023. № 3. С.14–19. <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2023-3-2>
- G.-S. Ham, R. Kreethi, H.-Jun Kim, S.-Hoon Yoon, K.-Ahn Lee. Effects of different HVOF thermal sprayed cermetcoatings on tensile and fatigue properties of AISI 1045 steel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15. P. 6647–6658. doi: 10.1016/j.jmrt. 2021. 11.102
- Watanabe Y., Fujisawa S., Yonezu A., Chen X. Quantitative evaluation of adhesion quality of surface coating by using pulse laser-induced ul-

- trasonic waves. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 286. P. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.026>
8. Shuai X., Zhuo Z., Yanwen Z., Dongxu C., Kaice Z., Tong L., Yangtao Z., Aihuai W. Interface feature via key factor on adhesion of CrN multilayer and alloy substrate. *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 630. 157492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157492>
 9. Santiago J. A., Fernández-Martínez I., Wenberg A., Molina-Aldareguia J. M., Castillo-Rodríguez M., Roja T. C., Sánchez-López J. C., González M. U., García-Martín J. M. Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment. *Surface and Coatings Technology*. 2018. № 349. P. 787–796. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.090>
 10. Klymenko A., Sytar V., Kolesnyk I. Adhesion of poly (m-, p-phenylene isophthalamide) coatings to metal substrates. *Prog. Org. Coat.* 2014. № 77 (11). P. 1597–1602. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.028>
 11. Ved M., Sakhnenko M., Nenastina T. Corrosion and catalytic properties of galvanic binary d6-8 metal alloys. *Phys. Chem. Mech. Mater.* 2008. № 7. P. 346–353.
 12. Nenastina T. A., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O., Fomina L. P. Galvanochemical formation of functional coatings by the cobalt tungsten zirconium alloys. *Functional materials*. 2020. № 2. P. 348–353. doi:<https://doi.org/10.15407/fm27.02.348>
- References**
1. Geyao, L., Yang, D., Wanglin, C., Chengyong, W. Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review. *Procedia CIRP*. 2020. Vol. 89. P. 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.05.149>
 2. Giles, C., Lamont-Friedrich, C. J., Michl, T. D., Griesser, H. J., Coad, B. R. The importance of fungal pathogens and antifungal coatings in medical device infections. *Biotechnology Advances*. 2018. Vol. 36. Is. 1. P. 264–280. DOI: [10.1016/j.biotechadv.2017.11.010](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.11.010)
 3. Lunëv, V. M., Nemashkalo, O. V. Adheziini kharakterystyky pokryttiv i metody yikh vymyruvannia. *Zhurnal fizyky ta inzhenerii poverkhni*. 2010. 8(1). P. 64–71.
 4. Nenastina, T. A., Ved', M. V., Sakhnenko, N. D. Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. 57. P. 59–66. <https://doi.org/10.3103/S1068375521010099>
 5. Shorinov, O. V., Dolmatov, A. I., Balushok, K. B., Polyviyani, S. O. Prohnozuvannia mikrotverdosti pokryttiv z poroshku ASD-1, otrymanykh kholodnym hazodynamichnym napylyuvanniam. *Novi materialy i tekhnologii v metalurhii ta mashynobuduvanni*. 2023. № 3. S. 14–19. <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2023-3-2>
 6. G.-S. Ham, R. Kreethi, H.-Jun Kim, S.-Hoon Yoon, K.-Ahn Lee. Effects of different HVOF thermal sprayed cermetcoatings on tensile and fatigue properties of AISI 1045 steel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15. P. 6647–6658. doi: [10.1016/j.jmrt.2021.11.102](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.102)
 7. Watanabe, Y., Fujisawa, S., Yonezu, A., Chen, X. Quantitative evaluation of adhesion quality of surface coating by using pulse laser-induced ultrasonic waves. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 286. P. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.026>
 8. Shuai, X., Zhuo, Z., Yanwen, Z., Dongxu, C., Kaice, Z., Tong, L., Yangtao, Z., Aihuai, W. Interface feature via key factor on adhesion of CrN multilayer and alloy substrate. *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 630. 157492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157492>
 9. Santiago, J. A., Fernández-Martínez, I., Wenberg, A., Molina-Aldareguia, J. M., Castillo-Rodríguez, M., Rojas, T. C., Sánchez-López, J. C., González, M. U., García-Martín, J. M. Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment. *Surface and Coatings Technology*. 2018. № 349. P. 787–796. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.090>
 10. Klymenko, A., Sytar, V., Kolesnyk, I. Adhesion of poly (m-, p-phenylene isophthalamide) coatings to metal substrates. *Prog. Org. Coat.* 2014. № 77 (11). P. 1597–1602. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.028>
 11. Ved M., Sakhnenko M., Nenastina T. Corrosion and catalytic properties of galvanic binary d6-8 metal alloys. *Phys. Chem. Mech. Mater.* 2008. № 7. P. 346–353.
 12. Nenastina, T. A., Ved, M. V., Sakhnenko, N. D., Proskurina, V. O., Fomina, L. P. Galvanochemical formation of functional coatings by the cobalt tungsten zirconium alloys. *Functional materials*. 2020. № 2. P. 348–353. doi:<https://doi.org/10.15407/fm27.02.348>
- Ненастіна Тетяна Олександрівна**¹, д. т. н., професор кафедри хімії та хімічної технології, тел. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua,
Сахненко Микола Дмитрович², д. т. н., професор кафедри фізичної хімії, тел. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua.
- ¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25.
²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.
- Determination of performance properties of galvanic coatings based on cobalt**
Abstract. Problem. An effective solution to the problem of the durability of construction materials is the application of protective coatings, which allow to

significantly expand the scope of use and service life of products. The purpose of the work was to determine the performance characteristics of electrolytic coatings with Co-Ni-Zr alloy, namely adhesion and microhardness. **Methodology** The microhardness of the coatings was determined by the indentation depth of the diamond pyramid. Coating adhesion was determined by the fracture method. The chemical composition of the obtained coatings was determined by the X-ray fluorescence method using the SPRUT portable spectrometer. The analysis was carried out at least in 3 points with subsequent averaging of the obtained values. Electrodeposition was carried out with a unipolar current in stationary and pulsed modes ($t_i/t_p=2/2$) while varying the current density. **Originality**. There are no signs of delamination of the coatings on the sandpaper, which emphasizes strong adhesion to the base. The results of metallographic studies proved that Co-Ni-Zr coatings have good adhesion to the substrate material and retain it under mechanical loads. The highest value of microhardness – 850.0 MPa was obtained in the galvanostatic mode at $i = 6 \text{ A/dm}^2$, while the zirconium content in the alloy is 1.5 wt.%. From the results of the

experiments, it can be concluded that the zirconium content does not affect the microhardness of the Co-Ni-Zr coating. When the current density increases, the microhardness of the deposit decreases, which can be explained by reaching the maximum density of the deposition current. The optimal deposition current density for the galvanostatic mode is 6 A/dm^2 , pulsed 6 A/dm^2 for obtaining coatings with high microhardness.

Keywords: microhardness, regime, adhesion, electrolytic coatings, zirconium.

Nenastina Tetiana¹, Dr. Sci., prof., The department of Chemistry and Chemical Technology, tel. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua,

Sakhnenko Nikolai, Dr. Sci., Prof., department of physical chemistry, tel. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

¹Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpichova str., Kharkiv, 61002, Ukraine.