

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–БИСУЛЬФАТ ГРАФИТА

© В. Н. Целуйкин, А. В. Яковлев

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета им. Ю. А. Гагарина, г. Энгельс Саратовской обл.
E-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 января 2018 г.
После доработки 18 февраля 2019 г.
Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия на основе никеля, модифицированные бисульфатом графита. Изучены функциональные свойства (коэффициент трения скольжения, защитная способность) данных покрытий по сравнению с никелевыми покрытиями без дисперсной фазы. Установлено, что при включении частиц бисульфата графита в состав никелевых осадков их коэффициент трения скольжения уменьшается в 2.30–2.40 раза, а область потенциалов пассивного состояния возрастает в 1.32–1.40 раза.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия; бисульфат графита; коэффициент трения скольжения; защитная способность

DOI: 10.1134/S0044461819050050

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) формируются при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий [1–4]. Наибольшее распространение среди КЭП получили покрытия с никелевой матрицей, которые характеризуются твердостью и износостойкостью, устойчивостью в разных коррозионных средах и хорошим внешним видом [1, 2]. С никелем легко соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов.

Характер изменения функциональных свойств КЭП во многом определяется природой дисперсной фазы [3, 4]. В последние годы активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные различными углеродными материалами: карбидами металлов [5–7], наноалмазами [8, 9], фуллереном C_{60} [10], углеродными нанотрубками [11, 12], графеном [13, 14]. Перспективными дисперсными материалами композиционных покрытий, улучшающими их

эксплуатационные характеристики, являются графит и его производные. Особенностью графита является слоистая структура. В слоях графита каждый атом С прочно связан с тремя другими атомами углерода, находящимися на расстоянии 1.42 Å. Расстояние между слоями составляет 3.35 Å. Слои графита расположены таким образом, что половина атомов одного слоя находится под центрами шестигранников другого, а вторая половина — друг под другом. Благодаря этому формируются соединения внедрения графита с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.) [15]. При взаимодействии графита с серной кислотой в присутствии сильных окислителей образуется бисульфат графита. В настоящее время разработаны электрохимические методы получения бисульфата графита, позволяющие синтезировать конечный продукт высокой чистоты и заданного состава [16–18].

Цель работы — получить КЭП на основе никеля, модифицированные бисульфатом графита, изучить процесс их электроосаждения, а также трибологические и коррозионные свойства.

Экспериментальная часть

Осаждение композиционных электрохимических покрытий никель–бисульфат графита проводили из электролита состава (г·л⁻¹): NiSO₄·7H₂O — 220, NiCl₂·6H₂O — 40, CH₃COONa — 30, бисульфат графита — 10. Покрытия осаждали на стальную основу (сталь 45) при комнатной температуре с перемешиванием электролита. Электролитические осадки «чистого» никеля получали из указанного раствора без дисперсной фазы. Адгезию полученных покрытий оценивали методом нанесения сетки царапин (ГОСТ 9.02–79).

Бисульфат графита синтезировали анодным окислением порошка природного графита в потенциостатическом режиме при комнатной температуре. Рабочим электродом служил дисперсный графит, противозлектродом — сталь 12X18H10T. В качестве электролита использовали раствор H₂SO₄. Для поджима частиц графита к токоотводу применяли подвижный поршень. В процессе реакции внедрения данный поршень перемещался, увеличивая объем суспензионного электрода, что позволяло сохранять давление поджима графита постоянным. Состав бисульфата графита может быть описан общей формулой C₂₁⁺·HSO₄⁻·2.5H₂SO₄. Подробное изложение методики электрохимического синтеза бисульфата графита и химический состав формирующихся соединений представлены в работе [16].

Состав композиционных покрытий исследовали методом лазерного микроспектрального анализа. Использовался лазерный спектроаналитический комплекс, включающий лазер на Nd:YAG (длина волны 1.06 мкм), работающий в режиме гигантского импульса, длительность импульса 9 нс. Частота следования импульсов 25 Гц. Система регистрации — дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставка МИРС, включающая блок из восьми ПЗС-приемников, плату сопряжения с компьютером и соответствующее программное обеспечение SPECTRAN 8, позволяющее производить качественный и количественный спектральный анализ.

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли по формуле

$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} = \text{tg } \alpha,$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность; α — угол наклона, при котором начинается скольжение контртела по испытываемой поверхности.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

Коррозионные испытания никелевых покрытий проводили путем регистрации анодных потенциодинамических кривых в 3%-ном растворе NaCl при скорости развертки потенциала $V_p = 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости исследуемых покрытий судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

Обсуждение результатов

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения никеля показывают, что катодный процесс облегчает введение частиц бисульфата графита в электролит никелирования (рис. 1). В присутствии дисперсных частиц никель выделяется при менее отрицательных значениях E во всей изученной области потенциалов. Токи при электроосаждении КЭП

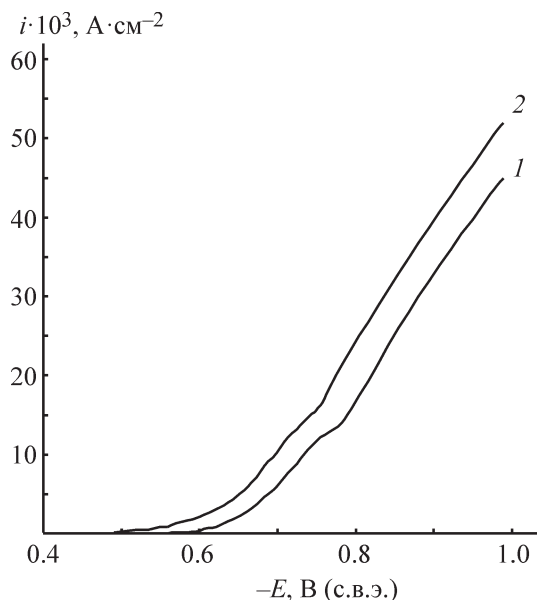


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения никеля.

1 — без добавки, 2 — совместно с бисульфатом графита.

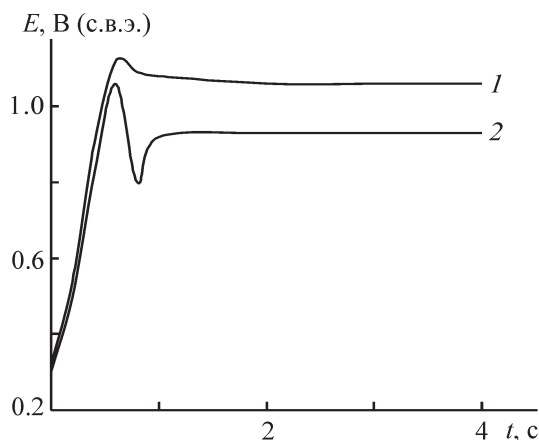


Рис. 2. Гальваностатические кривые осаждения никеля при $i_k = 4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

1 — без добавки, 2 — совместно с бисульфатом графита.

увеличиваются по сравнению с никелевыми покрытиями без дисперсной фазы, что свидетельствует о возрастании скорости катодного процесса.

Частицы бисульфата графита, вероятно, доставляются к катодной поверхности не только вследствие перемешивания электролита, но и за счет гравитационных сил. Перенос частиц дисперсной фазы к катоду может протекать через стадию адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Получив такой заряд, частицы переносятся к катоду и там заращаются разряжающимся металлом. Адсорбированные на частицах ионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с поверхностью катода [2, 19]. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей и катодом, т. е. усиливает адгезию. На катодной поверхности дисперсные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка [4].

При осаждении никелевых покрытий в гальваностатическом режиме потенциалы сдвигаются в положительную сторону с введением бисульфата графита в электролит никелирования (рис. 2), что подтверждает заключение, сделанное на основании потенциодинамических исследований. По результатам гальваностатических измерений была рассчитана поляризационная емкость процесса электроосаждения с помощью выражения

$$C = \frac{i}{\partial E / \partial t},$$

где i — катодная плотность тока ($\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$), E — потенциал (В), t — время (с).

Таблица 1

Значения поляризационной емкости C при электроосаждении никеля и КЭП на его основе

$i, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	$C \cdot 10^3, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	
	никель	КЭП никель–бисульфат графита
2	22.3	12.8
3	40.1	16.2
4	52.9	22.3
5	67.4	27.8
6	79.7	33.4
7	92.8	38.0
8	107.3	41.8
9	119.9	47.0
10	133.2	52.0

Значения поляризационной емкости снижаются при переходе от никелевых покрытий к КЭП никель–бисульфат графита (табл. 1). Это можно объяснить тем, что вхождение дисперсных частиц бисульфата графита в двойной электрический слой увеличивает его размеры.

При переходе от никелевого покрытия без дисперсной фазы (рис. 3, а) к КЭП никель–бисульфат графита (рис. 3, б) наблюдается изменение микроструктуры поверхности. В присутствии дисперсной фазы формируются мелкокристаллические покрытия. Очевидно, частицы нитрата графита выступают в качестве центров кристаллизации, что способствует равномерному распределению никеля по катодной поверхности и упорядочению структуры формирующегося электролитического осадка. Следует отметить, что с ростом толщины КЭП никель–бисульфат графита не наблюдается его разрыхления. Не ухудшается и адгезия к подложке изученных покрытий.

Включение дисперсных частиц в никелевую матрицу приводит к ее структурным изменениям. Это в свою очередь должно сказываться на эксплуатационных свойствах электролитического осадка. Существенный интерес в практическом отношении представляют трибологические свойства металлических поверхностей и, в частности, коэффициент трения скольжения f . Значения f для КЭП никель–бисульфат графита снижаются более чем вдвое по сравнению с никелевыми гальванопокрытиями без

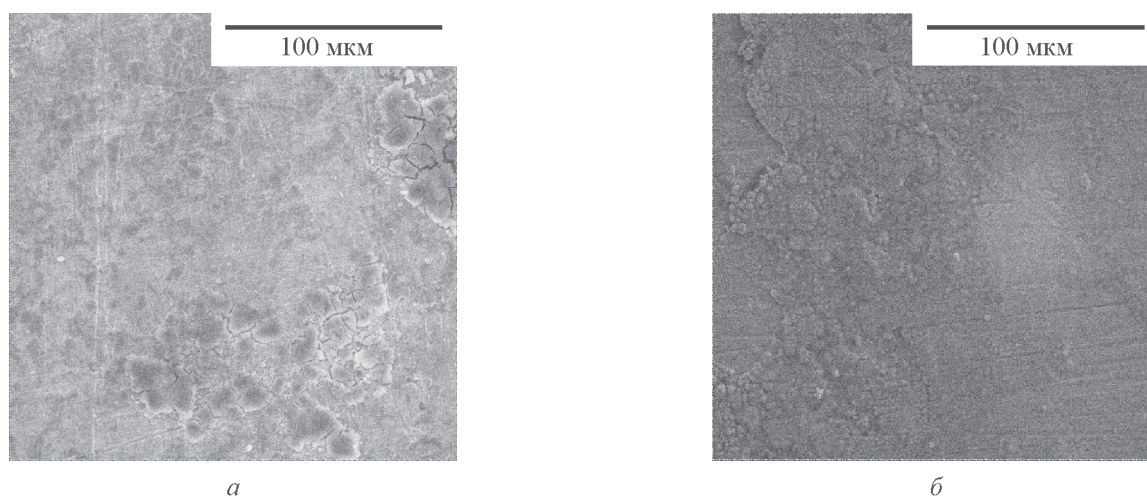


Рис. 3. Микроструктура поверхности электролитического никеля (а) и КЭП никель–бисульфат графита (б).
Плотность тока $i_k = 10 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$; увеличение $\times 1000$.

дисперсной фазы (табл. 2). Это связано с тем, что частицы бисульфата графита, включающиеся при электроосаждении в покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения). Снижение коэффициента трения изученных композиционных покрытий по сравнению с чистым никелем, очевидно, определяется слоистой структурой дисперсной фазы. Исследование состава КЭП никель–бисульфат графита методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание дисперсной фазы максимально в поверхностных

слоях покрытий и уменьшается по мере продвижения в глубь осадков (рис. 4).

Другим важным эксплуатационным свойством гальванических осадков является защитная способность к коррозионному воздействию. Механизм и кинетика коррозионного разрушения многокомпонентной фазы определяются различными факторами (химический состав, тип кристаллической решетки, природа агрессивной среды и др.) [20]. Исследования никелевых покрытий в 3%-ном растворе NaCl показали, что область потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$

Таблица 2

Коэффициенты трения скольжения f покрытий на основе никеля, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие	f при $i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$				
	6	7	8	9	10
Никель	0.38	0.34	0.34	0.33	0.30
КЭП никель–бисульфат графита	0.16	0.15	0.14	0.14	0.13

Таблица 3

Ширина области пассивного состояния $E_{\text{п}}$ покрытий на основе никеля, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие	$E_{\text{п}}, \text{В}$, при $i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$				
	6	7	8	9	10
Никель	0.60	0.62	0.66	0.68	0.68
КЭП никель–бисульфат графита	0.80	0.82	0.90	0.94	0.96

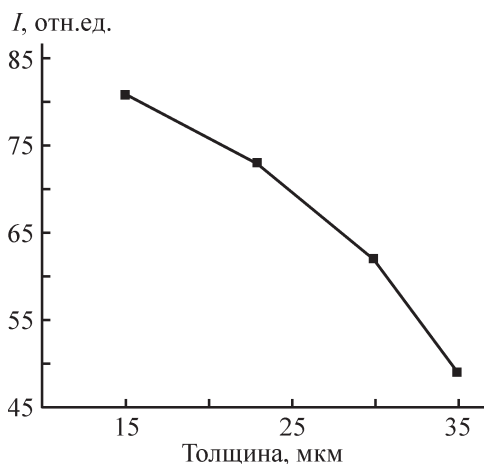


Рис. 4. Распределение углерода по толщине композиционного покрытия никель–бисульфат графита, осажденного при $i_k = 10 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

для КЭП никель–бисульфат графита в 1.32–1.40 раза превышает значения данной величины у никелевых осадков, не содержащих дисперсной фазы (табл. 3). Данный эффект обусловлен рядом причин. Известно [1], что КЭП является тем более стойким к коррозионному воздействию, чем выше площадь перекрытия (укрывистости) его поверхности частицами дисперсной фазы, так как при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Следует также отметить, что при осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия. В процессе включения в никелевую матрицу частиц бисульфата графита происходит перекрытие пор. Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица [1]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае КЭП никель–бисульфат графита происходит образование подобных соединений.

Выводы

Показано, что введение дисперсии бисульфата графита в сульфатно-хлоридный электролит никелирования облегчает процесс электроосаждения и способствует формированию композиционных электрохимических покрытий. Включаясь в электрохимические никелевые осадки, частицы бисульфата графита оказывают определяющее влияние

на их трибологические и коррозионные свойства. Установлено, что включение частиц бисульфата графита в состав покрытий на основе никеля снижает их коэффициент трения скольжения более чем вдвое, а область потенциалов пассивного состояния увеличивает в 1.32–1.40 раза. Наилучшими трибологическими и защитными свойствами обладают никелевые композиционные электрохимические покрытия, полученные при катодной плотности тока $10 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Данные покрытия могут быть использованы в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий в машиностроении и других отраслях промышленности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048\18.

Информация об авторах

Целуйкин Виталий Николаевич, д.т.н., заведующий кафедрой «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7977-5823>

Яковлев Андрей Васильевич, д.т.н., профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

Список литературы

- [1] Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
- [2] Сайфуллин Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- [3] Целуйкин В. Н. // Рос. нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35 [Tseluikin V. N. // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9. N 1–2. P. 1–14].

- [4] Целуйкин В. Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 171–184 [Tseluikin V. N. // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2016. V. 52. N 2. P. 254–266].
- [5] Gupta R. N., Das A. K., Nagahanumiah, Henal Shah // Mater. Manufacturing Processes. 2016. V. 31. N 1. P. 42–47.
- [6] Mosallanejad M. H., Shafyei A., Akhavan S. // Canad. Metallurg. Quarterly. 2016. V. 55. N 2. P. 147–155.
- [7] Gobinda Gyawali, Bhupendra Joshi, Khagendra Tripathi, Soo Wohn Lee // J. Mater. Eng. Performance. 2017. V. 26. N 9. P. 4462–4469.
- [8] Буркат Г. К., Долматов В. Ю. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 685–692.
- [9] Chayauski V. V., Zhylinski V. V., Rudak P. V., Rusal'sky D. P., Visniakov N., Cernasejus O. // Appl. Surface Sci. 2018. V. 446. P. 18–26.
- [10] Целуйкин В. Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 278–281 [Tseluikin V. N. // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2017. V. 53. N 3. P. 433–436].
- [11] Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhaoc H., Pantelis D. I., Pavlatoub E. A., Karantonis A. // Electrochim. Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
- [12] Hatipoglu G., Kartal M., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H. // Tribol. Int. 2016. V. 98. P. 59–73.
- [13] Algul H., Tokur M., Ozcan S., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H., Alp A. // Appl. Surface Sci. 2015. V. 359. P. 340–348.
- [14] Ghulam Yasin, Muhammad Abubaker Khan, Muhammad Arif, Muhammad Shakeel, Tahira Mehtab Hassan, Waheed Qamar Khan, Rashid Mustafa Korai, Zaheer Abbas, Yu Zuo // J. Alloys Compd. 2018. V. 755. P. 79–88.
- [15] Фялков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
- [16] Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Финаенов А. И., Яковлева Е. В. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761–1771 [Yakovlev A. V., Zabud'kov S. L., Finaenov A. I., Yakovleva E. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 11. P. 1741–1751].
- [17] Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng // Advanced Mater. 2016. V. 28. P. 6213–6221.
- [18] Peng Wang, Tao Yao, Bo Sun, Xiaoliang Fan, Sijie Dong, Yun Bai, Yu Shi // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2017. V. 513. P. 396–401.
- [19] Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Рос. хим. журн. 1999. Т. 63. № 3–4. С. 63–67.
- [20] Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.