

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182;621.357.7

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ И СВОЙСТВАХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

© 2020 г. В. Н. Целуйкин¹, *, А. В. Яковлев¹

¹Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина», пл. Свободы, 17, Саратовская обл., Энгельс, 413100 Россия

*e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 26.03.2019 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля, модифицированные нитратом графита. Исследованы их микроструктура и функциональные свойства (коэффициент трения скольжения, защитная способность). Установлено, что при введении дисперсии нитрата графита в сульфатно-хлоридный электролит никелирования коэффициент трения скольжения формирующихся КЭП снижается вдвое, а область потенциалов пассивного состояния данных композиционных покрытий увеличивается в 1.26–1.32 раза.

DOI: 10.31857/S004418562002028X

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений химической технологии является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Принцип получения КЭП основан на совместном осаждении металлов с дисперсными частицами различной природы из электролитов-суспензий [1–4]. Области применения композиционных покрытий определяются их свойствами. Наибольшее распространение среди КЭП получили никелевые покрытия. КЭП на основе никеля характеризуются высокой твердостью и износостойкостью, устойчивостью в коррозионных средах и хорошим внешним видом. С никелем легко соосаждаются дисперсные частицы различной природы [1, 2].

Эксплуатационные характеристики КЭП во многом зависят от природы дисперсной фазы [1, 3, 4]. В настоящее время значительное внимание уделяется композиционным покрытиям, модифицированным различными углеродными материалами. В частности, получены и исследованы КЭП на основе никеля, модифицированные карбидами металлов [5–9], наноалмазами [10, 11], фуллереном C₆₀ [12], углеродными нанотрубками [7, 13, 14], графеном [15, 16]. Подобный интерес связан с улучшением функциональных свойств КЭП, которого можно достичь при включении в металлическую матрицу материалов на основе углерода [3, 4]. Хорошие перспективы в этом направлении открываются для графита и его производных. Главной особенностью графита является то, что он имеет ярко выраженную слоистую

структуру. В слоях каждый атом С прочно связан с тремя другими атомами углерода, находящимися на расстоянии 1.42 Å. Расстояние между слоями значительно больше и 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 [17]. Вследствие слоистой структуры, графит способен образовывать соединения внедрения с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.) [18]. Графитовый слой может выступать как акцептор, взаимодействуя с сильными восстановителями или в качестве донора, реагируя с окислителями. Так, в присутствии сильных окислителей формируются соединения внедрения графита с минеральными кислотами. В частности, при взаимодействии с азотной кислотой образуется нитрат графита.

Цель настоящей работы — получить КЭП на основе никеля, модифицированные нитратом графита, исследовать процесс их электроосаждения, а также структуру, трибологические свойства и коррозионное поведение данных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

КЭП на основе никеля получали из электролита состава, г/л: NiSO₄ · 7H₂O 220; NiCl₂ · 6H₂O 40; CH₃COONa 30; нитрат графита 10. Покрытия осаждали на стальную основу (сталь 45) при ком-

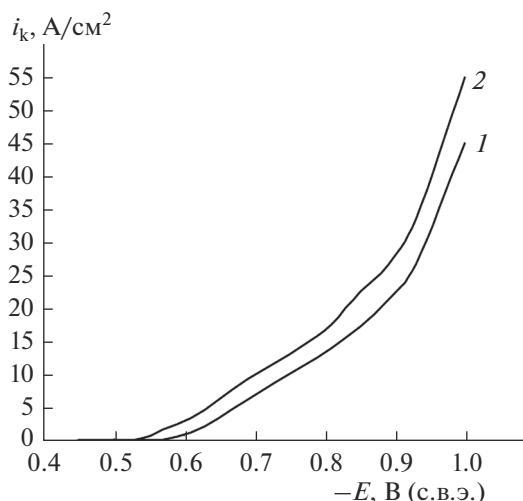


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения никеля без добавки (1) и совместно с нитратом графита (2).

натной температуре с постоянным перемешиванием электролита. Покрытия чистым никелем осаждали из раствора приведенного состава без дисперсной фазы. Адгезию полученных никелевых покрытий оценивали путем нанесения сетки цапапин (ГОСТ 9.02-79).

В работе использовали нитрат графита, синтезированный анодным окислением дисперсного порошка природного графита в 58% растворе HNO_3 в гальваностатическом режиме при токе $I = 100$ мА/г графита с соотношением емкости $Q = 400$ мА ч/г. Рабочим электродом служил дисперсный графит, противоэлектродом — платина. Частицы графита к токоотводу поджимали подвижным поршнем, который в процессе реакции внедрения перемещался, увеличивая объем суспензионного электрода [19, 20].

Состав композиционных покрытий исследовали методом лазерного микроспектрального анализа [21]. Использовался лазерный спектроаналитический комплекс включающий в себя 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 в себя блок из восьми ПЗС-приемников, плату сопряжения с компьютером и соответствующее программное обеспечение “SPEKTRAN 8”, позволяющее производить качественный и количественный спектральный анализ.

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

Коэффициенты трения скольжения покрытий на основе никеля определяли по следующей формуле:

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

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытуемую поверхность. В качестве контртела использовался стальной образец, масса которого во всех испытаниях составляла 1 г.

Коррозионные испытания никелевых покрытий проводились путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала $V_p = 10$ мВ/с. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости исследуемых покрытий судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные i, E — кривые электроосаждения никеля, снятые при получении покрытий без дисперсной фазы, а также при наличии в растворе нитрата графита, показывают, что введение дисперсных частиц в сульфатно-хлоридный электролит никелирования приводит к возрастанию скорости катодного процесса (рис. 1). На это указывает тот факт, что в присутствии нитрата графита осаждение никеля происходит при менее отрицательных потенциалах. Соответственно, значения токов возрастают при получении композиционных покрытий по сравнению с никелевыми осадками без дисперсной фазы. Можно предположить, что процесс переноса частиц нитрата графита к катоду и встраивания их в электролитический осадок протекает не только вследствие конвекции, но и посредством адсорбции катионов осаждаемого металла на их поверхности. Получив таким способом заряд, дисперсная фаза переносится к катоду, и там зарастивается разряжающимся металлом. При этом ионы, адсорбированные на частицах, участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с катодной поверхностью [4, 22]. Такое связывание приводит к ослаблению расклинивающего давления жидкостной прослойки между частицей и катодом. Соответственно, усиливается адгезия. На поверхности катода дисперсные частицы становятся центрами кристаллизации и определяют дальнейшее формирование растущего электролитического осадка.

Если вести процесс осаждения никелевых покрытий в гальваностатическом режиме, наблюдается смещение потенциалов в положительную сторону при введении в сульфатно-хлоридный электролит дисперсной фазы нитрата графита

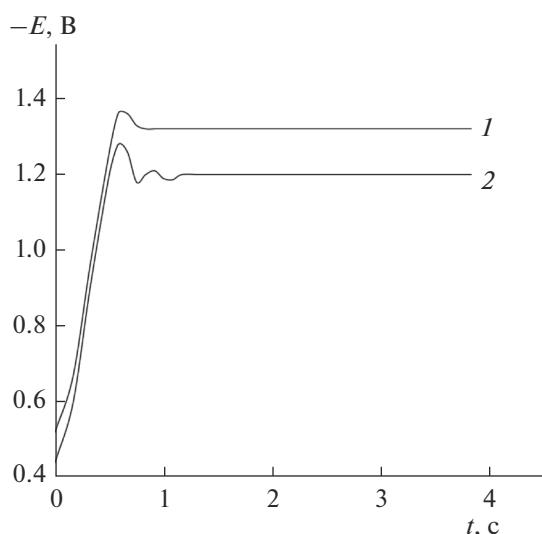


Рис. 2. Гальваностатические кривые осаждения никеля без добавки (1) и совместно с нитратом графита (2) при $i_k = 7 \text{ А дм}^{-2}$.

(рис. 2). На гальваностатических кривых в начальный момент времени имеет место скачок потенциала, затем процесс переходит в стационарный режим. Данный скачок можно объяснить тем, что при включении тока необходимы большие затраты энергии на образование зародышей металла. По результатам гальваностатических исследований была рассчитана поляризационная емкость процесса электроосаждения с помощью выражения:

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

где i – плотность тока, А/см^2 ; E – потенциал, В; t – время, с.

Поляризационная емкость снижается при переходе от чистых никелевых осадков к КЭП никель–нитрат графита (табл. 1). Данный эффект можно объяснить тем, что вхождение дисперсных частиц в двойной электрический слой приводит к увеличению его размеров.

При переходе от никелевого покрытия без дисперсной фазы (рис. 3а) к КЭП никель–нитрат графита (рис. 3б) наблюдается изменение микроструктуры поверхности. На микрофотографии композиционного покрытия видны включения дисперсной фазы в никелевую матрицу. Очевидно, частицы нитрата графита выступают в качестве центров кристаллизации, что способствуют равномерному распределению никеля по катодной поверхности и упорядочению структуры формирующегося покрытия. Следует отметить, что с ростом толщины осадка КЭП никель–нитрат графита не наблюдается его разрыхления. Не

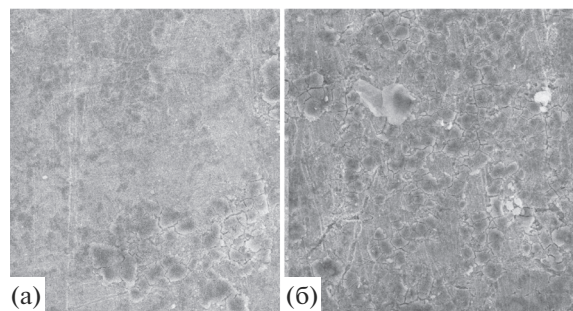


Рис. 3. Микроструктура поверхности электролитического никеля (а) и КЭП никель–нитрат графита (б). Плотность тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$. Увеличение $\times 1000$.

ухудшается и адгезия к подложке изученных покрытий.

При включении в металлическую матрицу дисперсной фазы, наблюдаются изменения в структуре формирующегося электролитического осадка, которые сказываются на его эксплуатационных свойствах [3, 4]. В практическом отношении значительный интерес представляют трибологические характеристики металлических поверхностей. Например, для деталей, работающих в узлах механизмов и машин, существенное значение имеет коэффициент трения скольжения f . Его величина, по закону Амонтона–Кулона, определяется природой контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. При сухом трении на воздухе (без смазки) значения f меняются в интервале от 0.1 до 1.

Для изученных КЭП величина коэффициентов трения скольжения снижается вдвое по сравнению с гальванопокрытиями на основе никеля без дисперсной фазы (табл. 2). Очевидно, данный эффект связан с тем, что дисперсные частицы

Таблица 1. Значения поляризационной емкости $C \times 10^3$, Ф см^{-2} при электроосаждении никеля и КЭП на его основе

$i_k, \text{ А дм}^{-2}$	$C \times 10^3, \text{ Ф/см}^2$	
	никель	КЭП никель–нитрат графита
2	22.3	14.3
3	40.1	19.5
4	52.9	25.5
5	67.4	38.1
6	79.7	47.7
7	92.8	49.3
8	107.3	51.0
9	119.9	55.4
10	133.2	61.7

Таблица 2. Коэффициенты трения скольжения f покрытий на основе никеля, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{А/дм}^2$	6	7	8	9	10
Никель	0.38	0.34	0.34	0.33	0.30
Никель–нитрат графита	0.16	0.16	0.15	0.14	0.14

Таблица 3. Ширина области пассивного состояния $E_{\text{п}}$, В покрытий на основе никеля, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{А/дм}^2$	6	7	8	9	10
Никель	0.60	0.62	0.66	0.68	0.68
Никель–нитрат графита	0.78	0.78	0.86	0.88	0.90

нитрата графита, включающиеся в металлическую матрицу при электроосаждении, выполняют функцию сухой смазки (экспериментальное исследование проводилось при сухом трении на воздухе). Уменьшение коэффициента трения композиционных покрытий никель–нитрат графита по сравнению с чистым никелем, очевидно, определяется слоистой структурой дисперсной фазы. Исследование состава КЭП никель–нитрат графита методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание дисперсной фазы максимально в поверхностных слоях и уменьшается по мере продвижения вглубь осадков (рис. 4).

Другим важным эксплуатационным свойством гальванических осадков является защитная способность к коррозионному воздействию. КЭП представляют собой многокомпонентные фазы. Механизм и кинетика коррозионного разрушения многокомпонентной фазы определяет-

ся химическим составом, типом кристаллической решетки, природой агрессивной среды, концентрацией раствора, с которым контактирует металлическое изделие, а также температурой [23, 24]. Коррозионные исследования никелевых осадков в 3% растворе NaCl, показали, что область потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$ для КЭП никель–нитрат графита в 1.26–1.32 раза превышает значения данной величины у никелевых гальванопокрытий, не содержащих дисперсной фазы (табл. 3).

Рассмотрим влияние нитрата графита на увеличение коррозионной стойкости КЭП на основе никеля. Данный эффект можно объяснить совместным действием нескольких факторов. При осаждении из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые никелевые покрытия [25]. В процессе включения в никелевую матрицу частиц нитрата графита происходит перекрытие пор. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, наибольшее количество дисперсной фазы закрепляется в поверхностных слоях изученных композиционных покрытий. Следовательно, достаточно велика площадь перекрытия (укрывистости) поверхности осадков частицами нитрата графита. Независимо от вида коррозионного процесса, влияние дисперсных частиц в КЭП проявляется лишь когда данные частицы в термодинамических реакциях образуют на границах фаз в твердом растворе или по всему объему осадка соединения, более стойкие к коррозионному воздействию, чем матрица композиционного покрытия [1]. В ином случае, влияние частиц дисперсной фазы на коррозионный процесс будет незначительным: развитие коррозии не прекратится полностью, а пойдет в обход частицы с небольшим уменьшением скорости. Исходя из этого, можно уверенно предположить, что в случае КЭП никель–нитрат графита будет происходить образование подобных соединений. В совокупности названные факторы обеспечивают увеличение коррозионной стойкости изученных композиционных покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсной фазы нитрата графита в сульфатно-хлоридный электролит никелирования наблюдается увеличение скорости процесса электроосаждения и формируются композиционные покрытия. Дисперсные частицы нитрата графита содержат преимущественно в поверхностных слоях электролитических осадков, и оказывают определяющее влияние на структуру, трибологические свойства и защитную способность изученных композиционных покрытий.

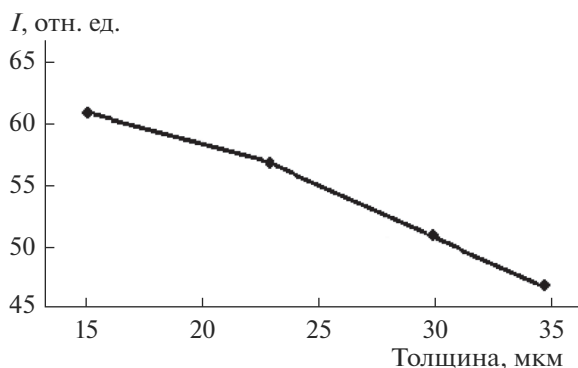


Рис. 4. Распределение углерода по толщине композиционного покрытия никель–нитрат графита, осажденного при $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 8-29-19048\18.

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. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35.
4. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 171–184; 2018. Т. 54. N 3. С. 293–296; 2018. Т. 54. N 6. С. 582–584.
5. Gül H., Kılıc F., Uysal M. et al. // Applied Surface Science. 2012. V. 258. № 10. P. 4260–4267.
6. Gupta R.N., Das A.K., Nagahanumiah, Henal Shah // Materials and Manufacturing Processes. 2016. V. 31. № 1. P. 42–47.
7. Mosallanejad M.H., Shafyei A., Akhavan S. // Canadian Metallurgical Quarterly. 2016. V. 55. № 2. P. 147–155.
8. Gobinda Gyawali, Bhupendra Joshi, Khagendra Tripathi, Soo Wohn Lee // J. Materials Engineering and Performance. 2017. V. 26. № 9. P. 4462–4469.
9. Alok Kumar Chaudhari, Dhananjay Kumar Singh, Singh V.B. // Materials Research Express. 2018. V. 5. № 5.
10. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 685–692.
11. Chayuski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V. et al. // Applied Surface Science. 2018. V. 446. P. 18–26.
12. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 278–281.
13. Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J. et al. // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
14. Gizem Hatipoglu, Muhammet Kartal, Mehmet Uysal et al. // Tribology International. 2016. V. 98. P. 59–73.
15. Algul H., Tokur M., Ozcan S. et al. // Applied Surface Science. 2015. V. 359. P. 340–348.
16. Ghulam Yasin, Muhammad Abubaker Khan, Muhammad Arif et al. // J. Alloys and Compounds. 2018. V. 755. P. 79–88.
17. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
18. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
19. Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761–1771.
20. Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Рахметулина Л.А. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 7. С. 121–128.
21. Павлычева Н.К., Пеплов А.А., Демин А.П. // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 3. С. 29–32.
22. Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А. // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3–4. С. 63–67.
23. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы М.: Металлургия, 1984. 400 с.
24. Маршаков И.К. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 139–145.
25. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник в 2-х тт. / Под ред. Шлугера М.А. М.: Машиностроение. Т. 1. 1985. 240 с.