

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182;621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ХРОМ–ОКСИД ГРАФЕНА

© 2021 г. В. Н. Целуйкин^{1, *}, А. С. Джумиева¹, А. В. Яковлев¹, А. С. Мостовой¹

¹Энгельсский 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 21.12.2020 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель–хром, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ). Изучена кинетика процесса электроосаждения указанных покрытий в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Исследованы структура и состав КЭП никель–хром–ОГ методами сканирующей электронной микроскопии и лазерного микроспектрального анализа. Установлено, что при включении частиц ОГ в состав электролитических осадков сплава никель–хром возрастает их микротвердость.

DOI: 10.31857/S004418562106019X

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение сплавов – один из частных случаев протекания параллельных электродных реакций при их значительном взаимном влиянии. В связи с этим, получение гальванических покрытий сплавами является технически более сложным процессом по сравнению с катодным выделением индивидуальных металлов. Однако, электролитические сплавы, как правило, обладают лучшими эксплуатационными характеристиками чем их отдельные компоненты. Поэтому они находят применение в различных отраслях промышленности. Одними из наиболее распространенных являются сплавы на основе никеля [1–10]. В частности, электролитические сплавы никель–хром, которые используют в качестве твердых и износостойких покрытий [11, 12].

Функциональные свойства гальванических металлов и сплавов можно повысить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) из электролитов-суспензий [13–15]. Эффективность практического применения КЭП в значительной степени определяются природой и свойствами дисперсной фазы. В настоящее время исследуются композиционные покрытия, модифицированные различными углеродными материалами: наноалмазы [16], фуллерен C₆₀ [17], углеродные нанотрубки [18, 19] и др. Отдельный интерес в качестве дисперсных фаз, используемых при по-

лучении КЭП, представляют графит и его производные. Графит обладает слоистой структурой, и способен выступать как донор электронов в реакциях с окислителями [20, 21]. При взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами (например, H₂SO₄) формируется оксид графена (ОГ), представляющий собой графеновые слои с которыми связаны кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные, эпоксидные, карбонильные и др.) [21].

Цель настоящей работы – получить КЭП никель–хром–ОГ, исследовать кинетические закономерности процесса их электроосаждения, структуру и физико-механические свойства данных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия никель–хром–ОГ осаждали на стальную основу (сталь 45) из электролита состава, г/л: NiSO₄ · 7H₂O 30; Cr₂(SO₄)₃ · 6H₂O 150; H₃BO₃ 20; (NH₄)₂SO₄ 40; оксид графена 10. Процесс осаждения КЭП проводили при температуре 50°C с постоянным перемешиванием электролита. Чистый сплав никель–хром получали из приведенного выше раствора без дисперсной фазы.

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита GB/T 3518-95 (Китай) при сообщении емкости 700 А ч/кг. Электролитом

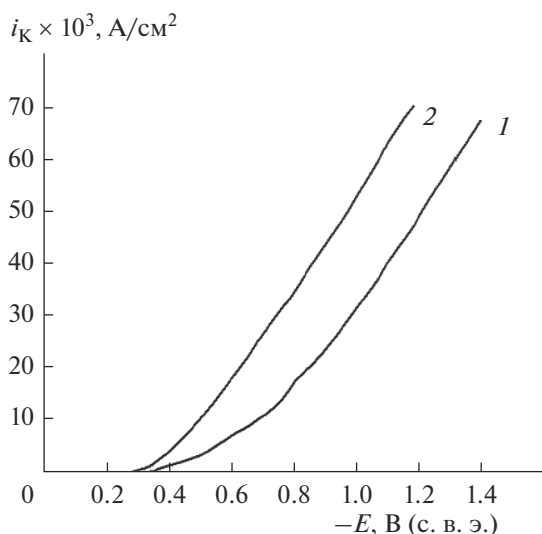


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром: 1 – без добавки; 2 – совместно с оксидом графена (скорость развертки потенциала $V_p = 8$ мВ/с).

служила 83% H_2SO_4 (о. с. ч.) [21]. Для получения композиционных покрытий использовали фракцию ОГ с размером частиц не более 10 мкм.

Микротвердость осадков по Виккерсу (HV) измеряли с помощью прибора ПМТ-3 (АО “ЛОМО”, Россия). В электролитические осадки статически вдавливалась четырехгранная алмазная пирамида под нагрузкой 100 г. Расстояние между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. Форма отпечатка – квадрат. На основании проведенных испытаний определялись величины обеих диагоналей отпечатка. Расчет HV проводился по данным пяти параллельных опытов. Погрешность измерений составляла 3%.

Структурные исследования осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализатором EXplorer (Aspex, США).

Состав композиционных покрытий изучали методом лазерного микроспектрального анализа [22]. 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 (Россия), включающая в себя блок из восьми ПЗС-приемников, плату сопряжения с компьютером и программное обеспечение “СПЕКТРАН 8”, позволяющее производить качественный и количественный спектральный анализ, а также математическую обработку данных.

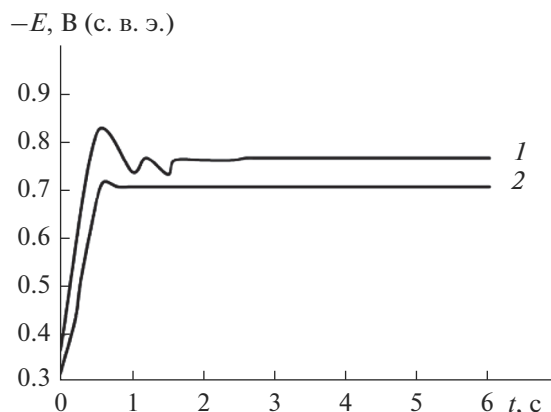


Рис. 2. Гальваностатические кривые осаждения сплава никель–хром без добавки (1) и совместно с оксидом графена (2) при $i_K = 7$ А дм⁻².

Электрохимические измерения выполняли на импульсном потенциостате Р-30J (Элинс, Россия). Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по стандартному водородному электроду (с. в. э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром и композиционных покрытий на его основе показывают, что введение оксида графена в электролит сплавообразования облегчает катодный процесс (рис. 1). Сплав никель–хром в присутствии дисперсных частиц выделяется на катоде при менее отрицательных значениях потенциалов. Токи электроосаждения КЭП никель–хром–ОГ увеличиваются по сравнению с покрытиями чистым сплавом, и это свидетельствует о возрастании скорости катодного процесса.

При осаждении сплава никель–хром в гальваностатическом режиме также наблюдается сдвиг потенциалов в положительную сторону при введении в объем электролита дисперсной фазы ОГ (рис. 2), что подтверждает результаты потенциодинамических исследований. В отличие от гальваностатической кривой композиционного покрытия, на кривой чистого сплава в начальный момент времени наблюдаются выраженные скачки потенциала. Это можно объяснить тем, что в отсутствие дисперсии ОГ при включении тока необходимы большие затраты энергии на образование зародышей металла. Частицы оксида графена обладают слоистой структурой с развитой поверхностью [21], на которой может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда дисперсной фазы. Поэтому перенос

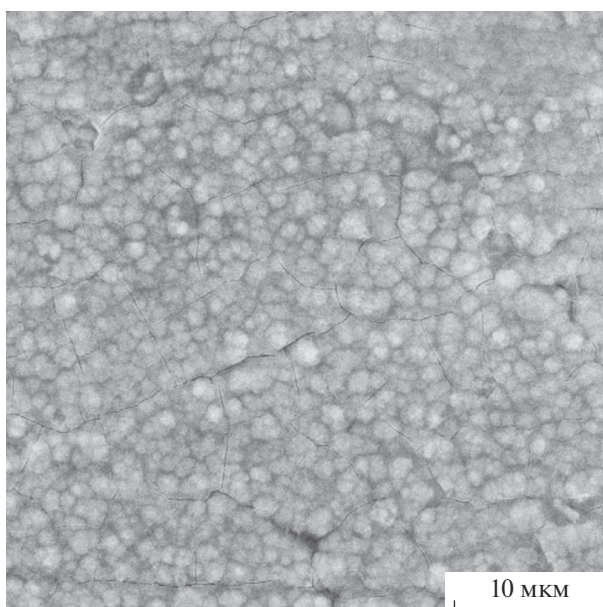


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности сплава никель–хром (а) и КЭП никель–хром–ОГ (б), полученных при $i_K = 10$ А/дм². Увеличение $\times 5000$.

ОГ к катоду происходит не только вследствие конвекции, но и, вероятно, под действием электрофоретических сил. Катионы, адсорбированные на ОГ, участвуют в “мостиковом” связывании с электродной поверхностью. Данное связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей ОГ и катодом, усиливая адгезию [23–25].

Из начальных участков E , t – кривых, с помощью выражения

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

где i – плотность тока, А/см²; E – потенциал, В; t – время, с, были определены значения поляризационной емкости C процесса электроосаждения

Таблица 1. Значения поляризационной емкости $C \times 10^4$, Ф/см² процесса электроосаждения сплава никель–хром и КЭП никель–хром–ОГ

i , А/дм ²	$C \times 10^4$, Ф/см ²	
	никель–хром	никель–хром–ОГ
20	5.0	4.3
30	5.9	4.9
40	7.0	5.3
50	8.0	6.4
60	23.0	9.0
70	43.0	14.0
80	53.0	21.0

сплава никель–хром и КЭП на его основе. Поляризационная емкость для композиционных покрытий снижается по сравнению с чистыми никель–хромовыми осадками (табл. 1). Данный эффект можно объяснить увеличением размеров двойного электрического слоя при вхождении в него частиц оксида графена.

При переходе от сплава никель–хром, не содержащего дисперсной фазы (рис. 3а), к КЭП никель–хром–ОГ (рис. 3б) заметно изменяется микро топография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной мелкозернистой структурой по сравнению с чистым сплавом. КЭП является плотным и равномерным, тогда как на никель–хромовом сплаве без дисперсной фазы наблюдаются микротрещины. Вероятно, на катодной поверхности частицы ОГ выступают в качестве центров кристаллизации, определяя формирование и дальнейший рост электролитического осадка.

Включение дисперсной фазы в гальваническое покрытие влечет изменение не только его состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. Исследование КЭП никель–хром–ОГ методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание углерода в них увеличивается по мере продвижения от подложки к поверхности (рис. 4). Кроме того, в поверхностных слоях изученных покрытий возрастает содержание хрома, что

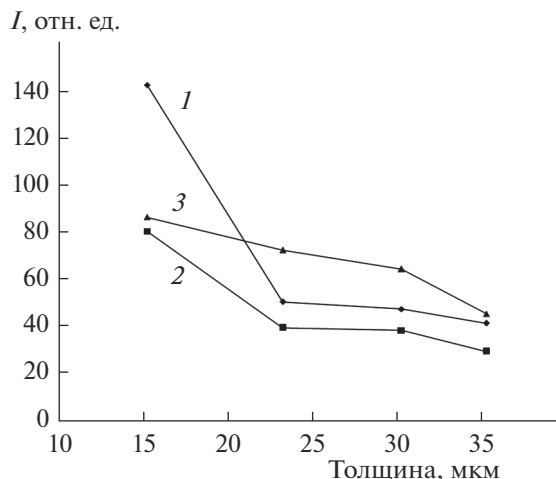


Рис. 4. Профили концентрации никеля (1), хрома (2) и углерода (3) в композиционном покрытии никель–хром–ОГ, полученном при $i_K = 10 \text{ А/дм}^2$.

должно сказываться на их твердости. Действительно, с ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никель–хромовых сплавов (табл. 2). Вероятно, это обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к деформированию и сжатию кристаллов покрытия. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, с ростом катодной плотности тока происходит обогащение изученных сплавов хромом, что также способствует увеличению их микротвердости. Как отмечалось выше, включение дисперсной фазы оксида графена в никель–хромовые осадки приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий (рис. 3а, 3б). Потому имеет место рост микротвердости КЭП никель–хром–ОГ по сравнению с чистыми сплавами (табл. 2), независимо от режима электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в электролит осаждения сплава никель–хром формируются композиционные покрытия. Включение частиц ОГ в состав

никель–хромовых осадков приводит к изменению структуры их поверхности и физико-механических свойств. Значения микротвердости изученных КЭП возрастают с увеличением катодной плотности тока.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liqin Z., Quinpeng Z., Jianhua L.* // Metal Finishing. 2001. V. 99. № 7. P. 28–30.
2. *Meenu S., Grips V.K., Rajam K.S.* // J. Applied Electrochemistry. 2008. V. 38. № 5. P. 669–677.
3. *Nayana O., Venkatesha T.V.* // Bulletin of Materials Science. 2014. V. 37. № 5. P. 1137–1146.
4. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 650–653.
5. *Torabinejad V., Aliofkhaezrai M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A.* // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 691. P. 841–859.
6. *Rahmani H., Aliofkhaezrai M., Karimzadeh A.* // Canadian Metallurgical Quarterly. 2018. V. 57. № 1. P. 99–108.
7. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 293–296.
8. *Belowska-Lehmana E., Bigosa A., Indykab P., Chojnackaa A., Drewienkiewicz A., Zimowski S., Kotd M., Szczerbaa M.J.* // J. Electroanalytical Chemistry. 2018. V. 813. P. 39–51.
9. *Rekha M.Y., Srivastava C.* // Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. V. 50. № 12. P. 5896–5913.

Таблица 2. Влияние плотности катодного тока на микротвердость HV_{100} , МПа сплавов никель–хром и КЭП никель–хром–ОГ

i , А/дм ²	HV_{100} , МПа	
	никель–хром	никель–хром–ОГ
10	4423	6120
20	4935	6590
30	5480	7320

10. Бурляев Д.В., Тинаева К.Е., Тинаева А.Е., Козадеров О.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28. № 3. С. 4–12.
11. Виноградов С.Н., Синенкова О.К. // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638–1640.
12. Целуйкин В.Н. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 702–704.
13. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201. № 1–2. P. 371–383.
14. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287–301.
15. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 4–38.
16. Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D., Kasach A., Ryl J., Repo E., Vuorinen E. // Surface & Coatings Technology. 2019. V. 380. P. 125063.
17. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 278–281.
18. Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H., Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A. // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
19. Hatipoglu G., Kartal M., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H. // Tribology International. 2016. V. 98. P. 59–73.
20. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
21. Яковлев А.В., Яковлева Е.А., Целуйкин В.Н., Краснов В.В., Мостовой А.С., Рахметулина Л.А., Фролов И.Н. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1463–1470.
22. Павлычева Н.К., Пеплов А.А., Демин А.П. // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 3. С. 29–32.
23. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
24. Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А. // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3–4. С. 63–67.
25. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 582–584.