

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182;621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ОКСИД ГРАФЕНА В РЕВЕРСИВНОМ РЕЖИМЕ

© 2022 г. В. Н. Целуйкин^{1,*}, С. М. Закирова¹, А. С. Мостовой¹, А. В. Яковлев¹, А. С. Джумиева¹

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 02.10.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ) из сульфатно-хлоридного электролита в реверсивном режиме электролиза. Исследована структура данных КЭП методом сканирующей электронной микроскопии. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение композиционных покрытий никель–ОГ в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Установлено, что при включении частиц ОГ в состав электролитических осадков никеля их защитная способность к коррозии возрастает в 1.40 раза.

DOI: 10.31857/S004418562202019X

ВВЕДЕНИЕ

Осаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является надежным и экономически выгодным методом модификации металлических поверхностей с целью придания им новых свойств (стойкости к износу, твердости, коррозионной устойчивости, каталитической активности и др.) [1–4]. Среди КЭП получили широкое распространение покрытия на основе никеля [5–16] и его сплавов [17–20], что обусловлено способностью никеля формировать электролитические осадки с дисперсными частицами разной природы, обладающие хорошей адгезией к металлической основе [4].

Значительное число исследований посвящено электроосаждению композиционных никелевых покрытий, модифицированных углеродными материалами: фуллерен C_{60} [7, 8], углеродные нанотрубки [9–11], наноалмазы [12–14], карбиды [15, 16] и др. Среди соединений углерода представляют интерес графит и его производные. Особенностью графита является выраженная слоистая структура. Графитовый слой может выступать в качестве донора, реагируя с окислителями. Так, при взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами формируется оксид графена (ОГ), представляющий собой графеновые слои с присоединенными кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, эпоксидными, карбонильными и др.) [21, 22].

Цель настоящей работы – получить в реверсивном режиме электролиза КЭП никель–ОГ, исследовать их структуру и коррозионные свойства.

Преимущество нестационарного электролиза заключается в значительно большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения покрытий [23–25]. Применение реверсивного тока позволяет повысить содержание дисперсной фазы в КЭП и достичь ее равномерного распределения по толщине осадка. В анодном периоде некоторая часть частиц высвобождается и остается в приэлектродном слое. В последующем катодном периоде данные частицы включаются в электролитический осадок, увеличивая содержание в нём дисперсной фазы [25]. Как результат, формируются покрытия с улучшенными функциональными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия никель–ОГ осаждали на стальную основу (сталь 45) из электролита состава, г/л: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 220; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 40; CH_3COONa 30; оксид графена 10. Процесс осаждения проводили при температуре $45^\circ C$ с постоянным перемешиванием электролита. Электрохимические осадки чистого никеля получали из приведенного выше раствора без дисперсной фазы. Адгезию покрытий оценивали по методу нанесения сетки царапин (ГОСТ 9.307-89).

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатиче-

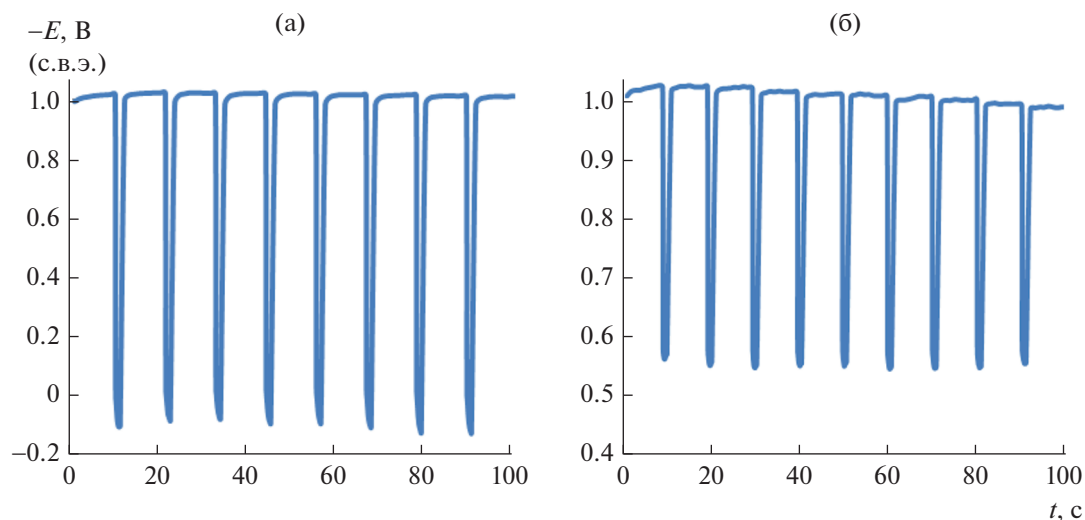


Рис. 1. E, t -кривые электроосаждения никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б) при 45°C и соотношении времени $t_k/t_a = 10 : 1$.

ском режиме путем анодного окисления порошка природного графита GB/T 3518-95 (Китай) при сообщении емкости 700 А ч/кг. Электролитом служила 83% H_2SO_4 (о. с. ч.) [21, 22]. Для получения композиционных покрытий использовали фракцию ОГ с размером частиц не более 10 мкм.

Изучали электроосаждение покрытий на основе никеля в реверсивном режиме при плотностях тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$, $i_a = 1.5 \text{ А/дм}^2$. Соотношения катодного и анодного периодов составляли 10 : 1, 12 : 1, 14 : 1, 16 : 1 с.

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

Электрохимические измерения выполняли на импульсном потенциостате Р-30J (Элинс, Россия). Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Для оценки коррозионно-электрохимического поведения никелевых покрытий получали анодные потенциодинамические кривые в 0.5 М растворе H_2SO_4 (скорость развертки потенциала $V_p = 8 \text{ мВ/с}$). Коррозионные испытания проводили путем анодной поляризации в 3% растворе NaCl ($V_p = 10 \text{ мВ/с}$) до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости покрытий судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С никелем могут легко соосаждаться дисперсные частицы всевозможных видов, но их использование дает различный эффект. Ведение дисперсии оксида графена в состав сульфатно-хлоридного

электролита никелирования оказывает значительное влияние на кинетику электродных процессов. В процессе осаждения КЭП никель–ОГ наблюдается сдвиг потенциалов в сторону электроотрицательных значений по сравнению с никелем без дисперсной фазы. На E, t -кривых имеет место уменьшение скачков потенциала при переходе от катодного периода к анодному (рис. 1). Частицы ОГ обладают слоистой структурой с развитой поверхностью [22]. Поэтому дисперсная фаза продвигается к катоду и встраивается в кристаллическую решетку формирующегося покрытия не только за счет конвекции, но и вследствие адсорбции катионов металлов. Ионы, адсорбированные на частицах ОГ, формируют положительный заряд и участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что усиливает адгезию.

При переходе от никелевого осадка, не содержащего дисперсной фазы (рис. 2а), к КЭП никель–ОГ (рис. 2б) заметно меняется микротопография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной ячеистой структурой и большей удельной площадью по сравнению с чистым никелем. Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности. Следует отметить, что КЭП никель–ОГ являются плотными и равномерными. Адгезия изученных покрытий к подложке не ухудшается.

Важным эксплуатационным свойством электролитических осадков является защитная способность к коррозионному воздействию. Из анодных потенциодинамических кривых (ПДК) никеля и КЭП никель–ОГ (рис. 3) следует, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал

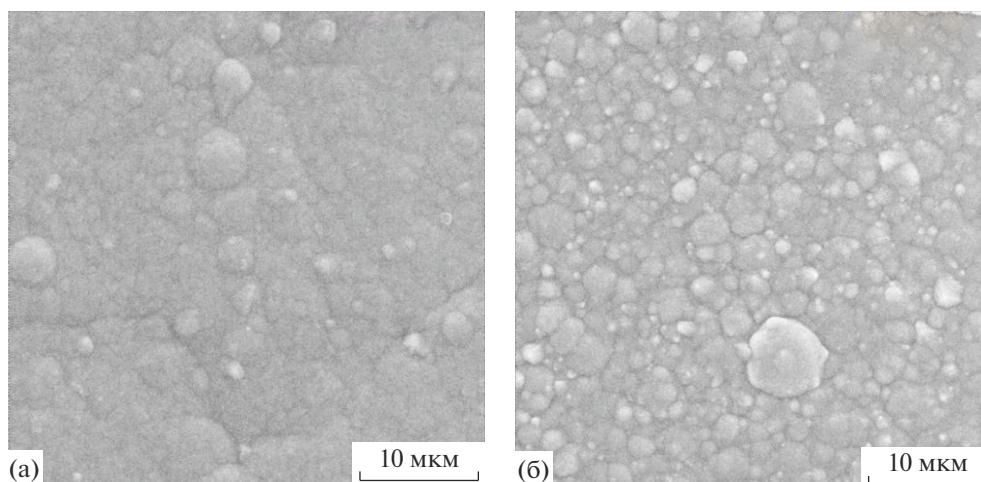


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б). Соотношение времени $t_k/t_a = 10 : 1$. Увеличение $\times 5000$.

и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной мере обусловлено свойствами металлической матрицы, поэтому потенциалы начала пассивации чистого никеля и КЭП никель–ОГ близки. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП никель–ОГ является выраженная пассивной область, в то время как для никелевого покрытия без дисперсной фазы она размыта. В дальней анодной области потенциалов частицы ОГ в объеме никелевой матрицы также оказывают значительное влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий различаются). На основании исследований в 0.5 М растворе H_2SO_4 следовало ожидать, что стойкость к коррозии КЭП никель–ОГ будет выше, чем у чистого никеля.

Коррозионные испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния E_{Π} для композиционных покрытий примерно в 1.40 раза превышает значения данной величины для никелевых осадков без дисперсной фазы (табл. 1). Выявленный эффект может быть обусловлен несколькими факторами. При осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия [3, 4]. В процессе включения в никелевую матрицу частиц оксида графена происходит перекрытие пор. Композиционные покрытия являются тем более стойкими к коррозионному воздействию, чем выше площадь перекрытия (укрывистости) поверхности частицами дисперсной фазы, т.к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в структуре КЭП на коррозию проявляется

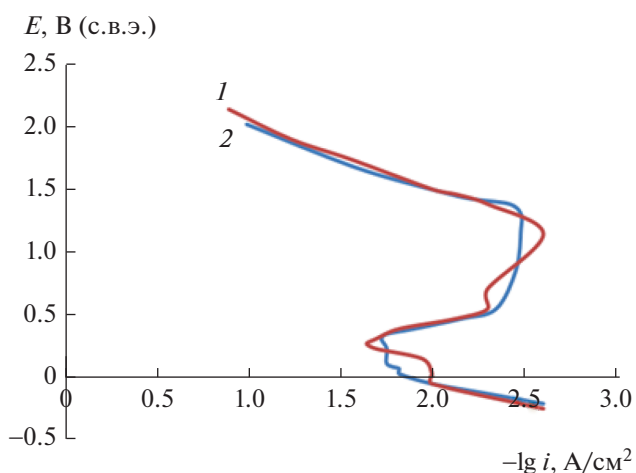


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель–ОГ (2) в 0.5 М H_2SO_4 (покрытия получены при соотношении времени $t_k/t_a = 14 : 1$).

лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица

Таблица 1. Область потенциалов пассивного состояния E , В покрытий на основе никеля

Соотношение времени t_k/t_a , с	Никель	КЭП никель–ОГ
10 : 1	0.38	0.53
12 : 1	0.41	0.58
14 : 1	0.44	0.62
16 : 1	0.46	0.65

[4]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае композиционных покрытий никель—ОГ происходит образование подобных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются КЭП. Включение частиц ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на коррозионные свойства изученных композиционных покрытий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C.* // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201. № 1–2. P. 371–383.
2. *Walsh F.C., Ponce de Leon C.* // Transactions of the IMF. 2014. V. 92. № 2. P. 83–98.
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.
5. *Перевалов В.П., Винокуров Е.Г., Зуев К.В., Василенко Е.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 115–131.
6. *Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 2. С. 38–43.
7. *Целуйкин В.Н., Чубенко И.С., Гунькин И.Ф., Панкстыанов А.Ю.* // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 326–327.
8. *Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 4. С. 418–420.
9. *Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H., Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A.* // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
10. *Hatipoglu G., Kartal M., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H.* // Tribology International. 2016. V. 98. P. 59–73.
11. *Mosallanejad M.H., Shafyei A., Akhavan S.* // Canadian Metallurgical Quarterly. 2016. V. 55. № 2. P. 147–155.
12. *Винокуров Е.Г., Орлова Л.А., Степко А.А., Бондарь В.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 390–393.
13. *Chayauski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V., Rusalsky D.P., Visniakov N., Cernasejus O.* // Applied Surface Science. 2018. V. 446. P. 18–26.
14. *Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D., Kasach A., Ryl J., Repo E., Vuorinen E.* // Surface & Coatings Technology. 2019. V. 380. P. 125063.
15. *Gupta R.N., Das A.K., Nagahanumiah, Henal S.* // Materials and Manufacturing Processes. 2016. V. 31. № 1. P. 42–47.
16. *Lanzutti A., Lekka M., de Leitenburg C., Fedrizzi L.* // Tribology International. 2019. V. 132. P. 50–61.
17. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 650–653.
18. *Torabinejad V., Aliofkhaezaei M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A.* // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 691. P. 841–859.
19. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 293–296.
20. *Rekha M.Y., Srivastava C.* // Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. V. 50. № 12. P. 5896–5913.
21. *Mostovoy A.S., Yakovlev A.V.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 16246.
22. *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.
23. *Chang L.M., Chen D., Liu J.H., Zhang R.J.* // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 479. P. 489–493.
24. *Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 3. С. 32–38.
25. *Pinate S., Leisner P., Zanella C.* // J. Electrochemical Society. 2019. V. 166. № 15. P. D804–D809.