

УДК 621.78; 621.785.5 + 544.6

А.М. Кузей, д-р техн. наук; В.А. Филимонов, канд. хим. наук
(ФТИ НАН Беларуси, г. Минск);

С.В. Якубовская, канд. техн. наук (БНТУ)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД, ОСАЖДАЕМЫЕ ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Основным методом получения композиционных электрохимических покрытий является осаждение металлической матрицы из электролита, содержащего дисперсные (ультрадисперсные) частицы. Внедрение этих частиц в растущую металлическую фазу и приводит к формированию дисперсно-армированного композиционного материала [1, 2]. Процессы восстановления ионов металлов и роста металлической фазы сопровождается и побочными процессами на поверхности катода. В электролитах на водной основе это электрохимическое разложение воды и выделение водорода на катоде.

В неводных (апротонных) электролитах взаимодействие растворителя с катодом может приводить к выделению не только водорода, но и более сложных продуктов восстановления, которые могут влиять на состав и структуру формирующейся металлической фазы. Это дает возможность получать электрохимические покрытия с более широким спектром составов и структур, чем в случае применения электролитов на водной основе. В связи с этим представляет интерес получение сплавов и композиционных материалов в форме покрытий из неводных электролитов.

Методами оптической и электронной сканирующей микроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов изучены процессы формирования покрытий системы никель-вольфрам-углерод из электролитов на основе растворителей карбамида и глицерина. В качестве солей, содержащих ионы металлов, формирующих металлическую матрицу композиционного электрохимического покрытия, использовали хлорид никеля и вольфрамат натрия. Концентрация вольфрамата натрия в электролите составляла 1–6 мас. %, температура электролитов составляла 375 К.

Исследования морфологии поверхности и микроструктуры покрытий, осажденных из электролитов на основе карбамида и глицерина, показали, что, в зависимости от условий электролиза, покрытия имеют различный состав и микроструктуру. В области плотностей тока 3–8 мА/см², вне зависимости от концентрации вольфрамата натрия в электролите, осаждаются покрытия со слабовыраженным микро-рельефом поверхности (рис. 1).

Различия в морфологии поверхности покрытий, осажденных из карбамидного и глицеринового электролитов, проявляются в более сглаженной форме рельефа покрытий, осажденных из карбамидного электролита. В случае глицеринового электролита неровности рельефа представляют собой выступы в форме неправильных многогранников (рис. 1, а).

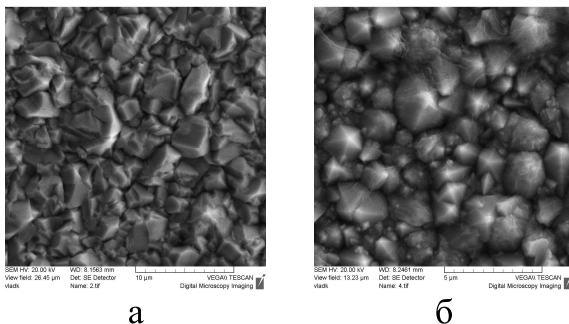
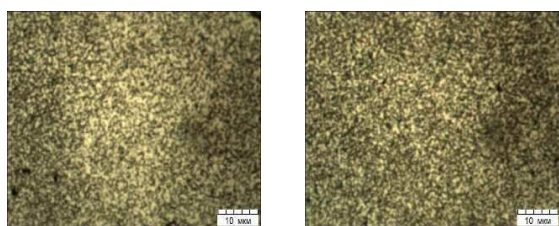


Рисунок 1 - Морфология поверхности покрытий никель-вольфрам-углерод

Плотность тока 8 мА/см², концентрация вольфрамата натрия – 1 мас. %. Осаждение из электролита на основе: а – глицерина; б – карбамида

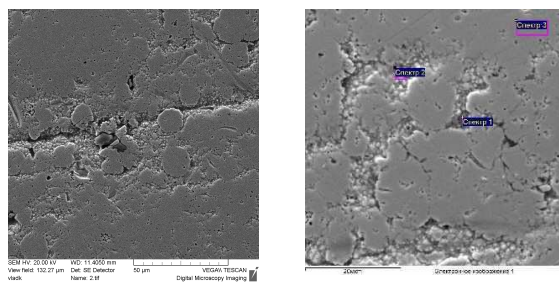
В отличие от этого, в морфологии покрытий, осажденных из карбамидного электролита, присутствуют, наряду со сглаженными зернами, микрокристаллические зерна в форме пятигранных пирамид, что определенно указывает на квазикристаллический характер покрытия. Квазикристаллы – металлические сплавы со структурами, включающими элементы симметрии 5-го (реже 10-го, 12-го) порядка, образуются в крайне неравновесных условиях (сверхбыстрое охлаждение расплава) и характеризуются повышенными механическими характеристиками [3]. В нашем случае образование покрытия с такого рода структурой может объясняться диффузионными затруднениями, обусловленными одновременным внедрением в покрытие атомов вольфрама и углерода, существенно отличающихся от никеля и друг от друга по кристаллографическим (атомный радиус, координационное число) и физико-химическим (средство к электрону, электроотрицательность) свойствам.

Микротвердость покрытий, осажденных в этом диапазоне плотностей тока, составляет 3,2–3,7 ГПа (при концентрации вольфрамата натрия 1 мас. %) и 4,1–4,8 ГПа (при концентрации вольфрамата натрия 5 мас. %). Концентрация вольфрама в покрытиях, осажденных из электролитов с 1 мас. % вольфрамата натрия, достигает 0,04–0,07 мас. %, а в покрытиях, осажденных из электролитов с 5 мас. % вольфрамата натрия – 0,38–0,42 мас. %. Микротвердость покрытий слабо зависит от растворителя. Микроструктура покрытий, осажденных из электролитов с 1 и 5 мас. % вольфрамата натрия при плотностях тока 3–8 мА/см², представляет собой никелевую матрицу с размером зерен 1–3 мкм (рис. 2).



а б

Увеличение плотности тока до 15–25 мА/см² приводит к кардинальному изменению структуры и состава покрытий (рис. 3).



а б

Микроструктура композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод, осажденных из карбамидного и глицеринового электролитов, представляет собой зерна «твердого раствора» вольфрама и углерода в никеле, разделенные пленками и частицами углерода (табл., составы соответствуют участкам покрытия, показанным на рис. 3, б).

Таблица – Состав структурных элементов (С, мас. %) композиционного электрохимического покрытия
Концентрация вольфрамата натрия 5 мас. %. Плотность тока 20 мА/см²

Элемент	С	О	Ni	W	Итого
С ₁	39,20	2,67	56,61	1,52	100,00
С ₂	21,13	2,73	73,28	2,85	100,00
С ₃	14,69		82,46	2,85	100,00

Концентрация вольфрама в этих покрытиях составляет 0,09–0,12 и 1,2–1,8 мас. %, соответственно.

Отжиг гомогенизирует микроструктуру покрытий, зерна не выявляются, размеры межзеренных прослоек снижаются (рис. 4). Характер изменения микроструктуры композиционных электрохимических покрытий в зависимости от состава электролитов, режимов осаждения показывает, что внедрение вольфрама в покрытие зависит от режима электролиза и в меньшей степени от концентрации вольфрамата натрия в электролите.

Рисунок 2 - Микроструктура композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод
Плотность тока 8 мА/см², концентрация вольфрамата натрия – 5 мас. %. Осаждение из электролита на основе: а – карбамида; б – глицерина

Рисунок 3 - Микроструктура композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод
Концентрация вольфрамата натрия 5 мас. %. Плотность тока 20 мА/см². Осаждение из электролита на основе: а – карбамида; б – глицерина

Микротвердость композиционных покрытий никель – вольфрам – углерод, осажденных из электролитов с концентрацией вольфрамата натрия 1 мас. %, составляет 2,9–4,5 ГПа, а покрытий, осажденных из электролитов с концентрацией вольфрамата натрия 5 мас. % – 5,9–7,7 ГПа.

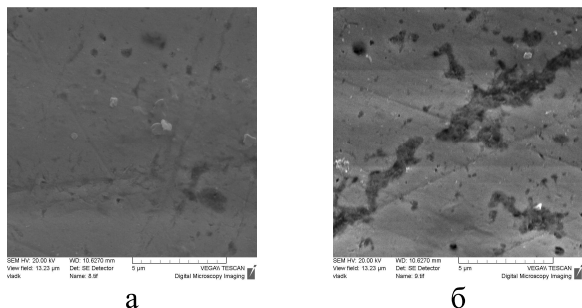


Рисунок 4 - Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод

Отжиг при 775 К в течение 1 час. Осаждение из электролита на основе: а – карбамида; б – глицерина

Из растворов вольфрамата натрия в карбамиде и глицерине вольфрамовое покрытие не осаждается. В присутствии хлорида никеля вольфрам соосаждается совместно с никелем (и углеродом). Подобный эффект отмечен и при осаждении покрытий Ni-W из водных электролитов [4]. Карбамид и глицерин, являясь комплексообразователями, образуют комплексы с ионами вольфрама и никеля, и восстановление Ni и W происходит совместно из комплексных соединений. Одновременно, при электрохимическом разложении комплексов и растворителя, восстанавливается углерод.

Увеличение микротвердости композиционных покрытий после отжига, сглаживание микрорельефов свидетельствует о взаимодействии углерода с вольфрамом. Термическая устойчивость композиционных покрытий обусловлена присутствием ультрадисперсных частиц углерода как в зернах, так и в прослойках между ними. Отжиг покрытий приводит к формированию на границах раздела металл-углерод ультрадисперсных частиц новой фазы, которые препятствуют развитию процессов роста зерен. Зависимость состава и микроструктуры покрытий от режимов осаждения позволяет варьировать концентрацию углерода и вольфрама в покрытии и механические характеристики покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Горелов С.М. Электроосаждение КЭП на основе никеля с диоксидом титана / С.М. Горелов, А.А. Князева, В.Н. Кудрявцев, Т.Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т.22. – №1. – С.7-11.

2 Зяблинцева О.В. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы / О.В. Зяблинцева, В.В. Зяблинцев, А.М. Великолуг // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 2. – С. 36-41.

3 Векилов, Ю.Х. Квазикристаллы / Ю.Х. Векилов, М.А. Черников // Успехи физических наук. – Т. 180. - № 6. – 2010. – С. 561-586.

4 Васько, А.Т. Электрохимия тугоплавких металлов / А.Т. Васько, С.К. Ковач. – Киев: Техника, 1987. – 147 с.