

УДК 621.3.035.183

Свойства композиционных никелевых покрытий, полученных из низкотемпературных тартратных электролитов

Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.

Ключевые слова: композиционные покрытия; никель; электроосаждение; фуллеренол; ультрадисперсный алмаз; твердость; структура

Исследован процесс электроосаждения никелевых покрытий, полученных из низкотемпературных тартратных электролитов. Изучены свойства (микротвердость, пористость, структура) композиционных никелевых покрытий с включением углеродсодержащей фазы: ультрадисперсного алмаза, фуллеренола.

Properties of Nickel-based Composite Coatings Deposited from Tartrate Baths at Room Temperature

Antikhovich I.V., Chernik A.A., Zharskii I.M.

Keywords: composite coatings; nickel; fulleranol; ultra disperse diamond; hardness; structure.

Composite coatings containing ultra-fine diamonds or fulleranol-d were deposited from sulfate-chloride-tartrate (№1) and chloride-tartrate (№2) baths. Current efficiency is lower than in Watt's bath and throwing power is below 20% (Fig.1). Maximum buffering power corresponds to pH range 2 to 5 (Fig.2). Cathode polarization is higher in the presence of fulleranol (Fig.3). Appearance of coatings changes in the presence of dispersed particles (Fig.4). Both diamonds and fulleranol increase the hardness and reduce porosity of Ni coatings (Fig.5).

Введение

Основными направлениями развития технологии электрохимического осаждения никелевого покрытия является поиск экологичных составов [1], обладающих высокой буферной емкостью [2] и улучшенными эксплуатационными свойствами. Применение композиционных электролитических покрытий (КЭП) в ряде случаев позволяет придать поверхности детали или изделия новые свойства [3-7]: увеличить механическую прочность, повысить коррозионную

стойкость, износостойкость, термостойкость. Важными параметрами, влияющими на указанные свойства, являются природа, количество и размер частиц дисперсной фазы, а также условия электролиза.

В качестве материалов дисперсной фазы при получении КЭП применяют ультрадисперсные алмазы (УДА) [8], фуллерен [9], а также многочисленные оксиды, карбиды и бориды. В работе [10] показано, что применение УДА позволяет получить сверхтвердые материалы, улучшить фи-

зико-механические свойства, сделать структуру осаждаемого металла мелкокристаллической. Введение фуллерена сглаживает микрорельеф, улучшает коррозионные свойства, уменьшает коэффициент трения [11]. Однако широкое применение легких фуллеренов зачастую тормозится их практически полной несовместимостью с водой и водными суспензиями [12, 13].

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры и свойств композиционных никелевых покрытий, осажденных из низкотемпературных тартратных электролитов.

Методика эксперимента

Никелевые покрытия толщиной 20 мкм осаждали из электролитов с содержанием, моль/дм³: Ni²⁺ 0,95, NaK₄H₄O₆ – 0,46, C₃H₅(OH)₃ – 0,022, рН=2,6 – 4 при температуре 20°C, различающихся никельсодержащей солью: электролит № 1 – сульфатно-хлоридно-тартратный с соотношением SO₄²⁻:Cl⁻=13:1, электролит № 2 – приготовлен на основе хлорида никеля (хлоридно-тартратный). В качестве дисперсной фазы использовали фуллерен C₆₀(OH)_{24±7}O_{1±3}, марки Fullerenol-d (ЗАО «Инновации ленинградских институтов и предприятий») и УДА, полученные методом детонационного синтеза (НПЗАО «СИНТА», Республика Беларусь). Концентрацию УДА в электролите варьировали в диапазоне от 5·10⁻³ до 5·10⁻² г/дм³, фуллеренола от 2·10⁻³ до 2·10⁻⁴ г/дм³. Для подде-

ржания УДА во взвешенном состоянии осуществляли перемешивание электролита с помощью сжатого воздуха. При введении очередной порции частиц в электролит перед каждым электролизом осуществляли ультразвуковую обработку раствора в течение 30 минут для равномерного распределения частиц в объеме.

Для приготовления растворов и электролитов использовали реактивы квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Катодный выход по току (ВТ) никеля определяли гравиметрически. Покрытия осаждали в гальваностатическом режиме с помощью стабилизированного источника питания Б5-47. Качество получаемых покрытий оценивали визуально. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в трехэлектродной ячейке ЯЭС-2. В качестве рабочего электрода использовали стальные электроды марки Ст.3. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод. Значения потенциалов пересчитывали относительно стандартного водородного электрода. Буферную емкость электролитов никелирования определяли методом потенциометрического титрования растворов. Определение рассеивающей способности (РС) проводили по ГОСТ 9.309-86 в ячейке Молера с пятисекционным разборным катодным блоком.

Микротвердость покрытий определяли с помощью прибора ПМТ-3 при толщине 20 мкм и нагрузке 100 г. О морфологии свежесаженных покрытий и их химическом составе судили на основании микрофотографий поверхности, снятых сканирующим электронным микроскопом JEOL JSM-5610 LV.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Качественные компактные покрытия в исследуемых электролитах осаждаются в диапазоне плотностей тока от 1 до 10 А/дм², тогда как в низкотемпературном электролите типа Уоттса рабочая плотность тока ограничивается 1,5 А/дм² [14]. Широкий диапазон рабочих плотностей тока обусловлен высокой буферной емкостью приэлектродного слоя. При этом выход по току в диапазоне от 1 до 5 А/дм² составляет 94-98% для электролита № 1 и увеличивается с ростом плотности тока, что объясняет недостаточную рассеивающую способность электролита по металлу. Для электролита № 2 выход по току уменьшается

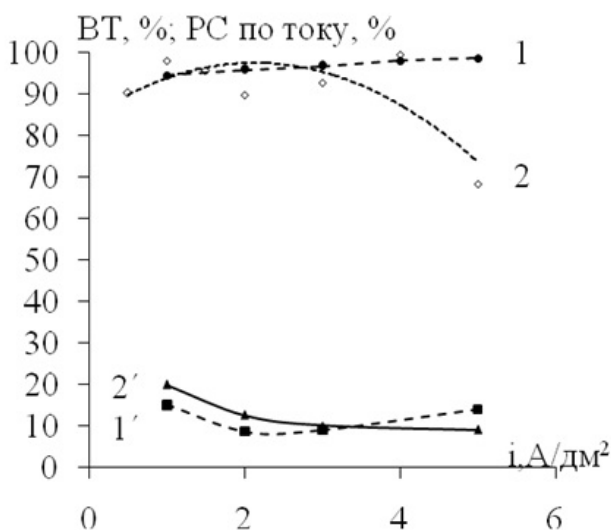


Рис. 1. Зависимость выхода по току (кривые 1,2) и рассеивающей способности (кривые 1',2') по току от плотности тока (1, 1' – электролит № 1; 2, 2' – электролит № 2)

Fig. 1. The dependence of current efficiency (curves 1,2) and throwing power (curves 1', 2') on current density (1, 1' – bath №1; 2, 2' – bath №2)

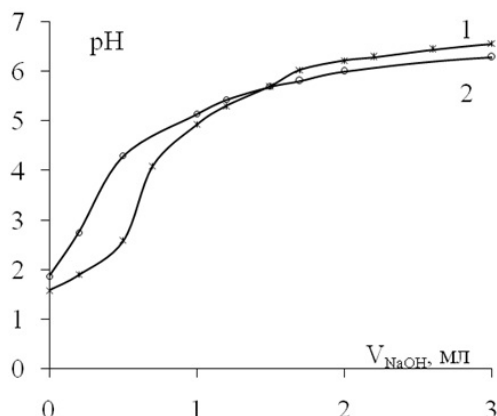


Рис. 2. Результаты потенциометрического титрования

Fig. 2. The results of potentiometric titration

до 70 % при плотности тока 5 A/дм^2 , что вызвано увеличением доли побочной реакции выделения водорода. Рассеивающая способность по току в исследуемых электролитах увеличивается с ростом плотности тока в диапазоне 9-15% и 10-20% для электролитов № 1 и № 2 соответственно. Большая рассеивающая способность электролита №2 обеспечивает более равномерное распределение металла на поверхности. При этом покрытия более гладкие, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

В ходе электроосаждения никелевого покрытия наблюдается подщелачивание приэлектродного пространства. Чрезмерное увеличение значения pH может привести к образованию гидроксидов, которые включаются в покрытие и ухудшат его характеристики, либо приведет к полной потере эксплуатационных свойств электролита. Для выяснения рабочего диапазона pH в ходе электроосаждения никелевых покрытий проводили потенциометрическое титрование (рис.2).

Так как константы ступенчатой диссоциации винной кислоты отличаются менее чем на 4 порядка ($pK_{a1}=3,04$ [15], $pK_{a2}=4,37$ [15]) на кривой титрования присутствует 1 скачок. При этом максимальная буферная емкость лежит в диапазоне значений pH от 2 до 5. В сульфатно-хлоридных электролитах значение pH гидратообразования выше, чем в хлоридных, что позволяет проводить электролиз при больших значениях pH. Однако на кривой титрования в случае хлоридных электролитов наблюдаются более узкая рабочая область значений pH.

Сравнение поляризационных кривых (рис.3), показывает, что меньшая поляризация наблюдается в электролите № 2, что вероятно обусловлено большей ионной проводимостью

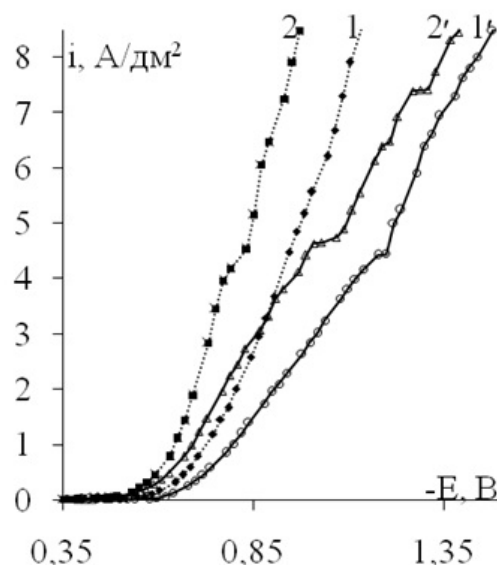


Рис. 3. Суммарные катодные поляризационные кривые, характеризующие поведение стального электрода в тартратном электролите никелирования (№ 1 – электролит № 1, № 2 – электролит № 2; 1' – электролит № 1 и 2' – электролит № 2 при добавлении $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ фуллеренола)

Fig. 3. Overall cathodic polarization curves characterizing the behavior of a steel electrode in nickel tartrate electrolyte (№ 1 – bath №1, № 2 – bath №2; 1' - bath №1 and 2' – bath №2 with the addition of $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ fulleranol)

этого электролита. Введение в электролит фуллеренола приводит к сдвигу поляризационных кривых в электроотрицательную сторону и увеличивает катодную поляризацию. Это может способствовать получению более гладких и мелкокристаллических покрытий, что коррелирует с данными сканирующей электронной микроскопии (рис.4,а,е).

Фотографии показывают, что никелевые покрытия имеют различную структуру. Из электролита № 2 осаждаются более мелкокристаллические осадки (рис. 4,а), из сульфатно-хлоридного электролита формируются зерна округлой формы (рис. 4,б). На рис. 4,в-д приведены композиционные покрытия никель-УДА. При высоком содержании ультрадисперсных алмазов (рис. 4,г) наблюдается их равномерное внедрение в матрицу. Из электролита № 2 с внедрением УДА (рис. 4,д) осаждаются равномерное покрытие, однако при большем увеличении видны ярко выраженные трещины, что характерно для покрытий, полученных из электролитов с высоким содержанием хлоридов, и свидетельствует о высоких внутренних напряжениях, которые можно связать с включением водорода в поверхность. На рис. 4,е видны небольшие включения фуллеренолов. При этом видно,

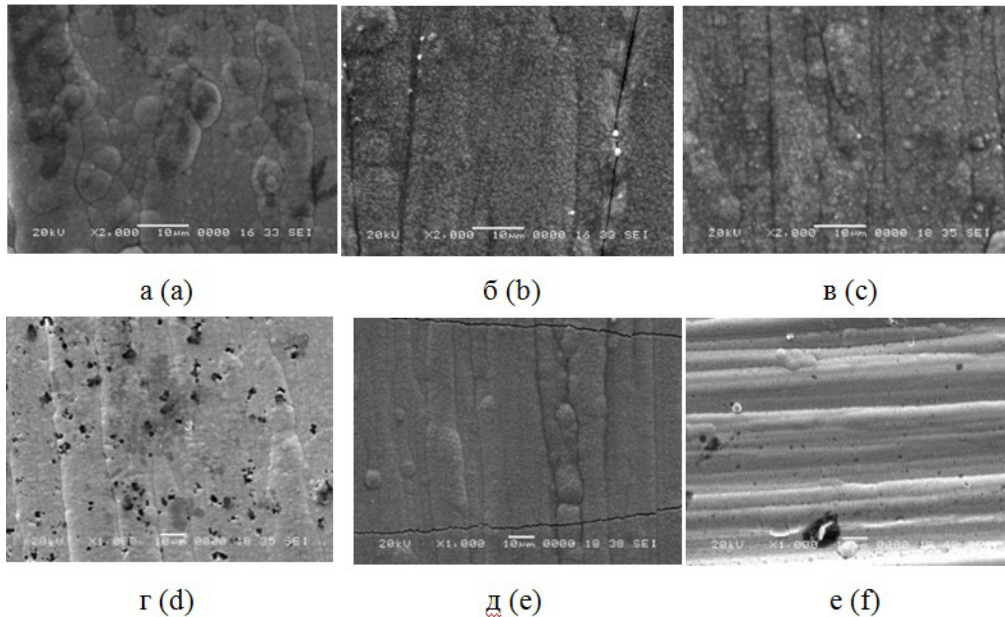


Рис. 4. Фото никелевых покрытий, осажденных из низкотемпературных тартратных электролитов: а. – № 1 ($i=1,5$ А/дм²), б. – № 2 ($i=3$ А/дм²); электролит №1: в. – 0,005 г/дм³ УДА, г. – 0,05 г/дм³ УДА; электролит №2: д. – 0,04 г/дм³ УДА; электролит №1: е – $8 \cdot 10^{-4}$ г/дм³ фуллеренол
Fig. 4. Foto of nickel coatings deposited from low-temperature tartrate electrolyte: a - № 1 ($i=1,5$ А/дм²), b - № 2 ($i=3$ А/дм²); electrolyte №1: c - 0.005 г/дм³ UDD; d - 0.05 г/дм³ UDD; electrolyte №2: e - 0.04 г/дм³ UDD; electrolyte №1: f - $8 \cdot 10^{-4}$ г/дм³ fulleranol

что внедрение дисперсной фазы (рис. 4,г, рис. 4,е) позволяет сгладить поверхность.

Важной характеристикой никелевых покрытий является их пористость, так как они являются катодными по отношению к стальной подложке и могут защищать основу от коррозии только при условии отсутствия пор. Результаты определения пористости показали, что из тарт-

ратных электролитов можно получать беспористые покрытия уже при толщине 10-15 мкм. Это можно связать с тем, что водород в меньшей степени задерживается на поверхности и происходит его активное удаление, что позволяет избежать дефектов.

Твердость никелевых покрытий, полученных в исследуемых электролитах без внедрения

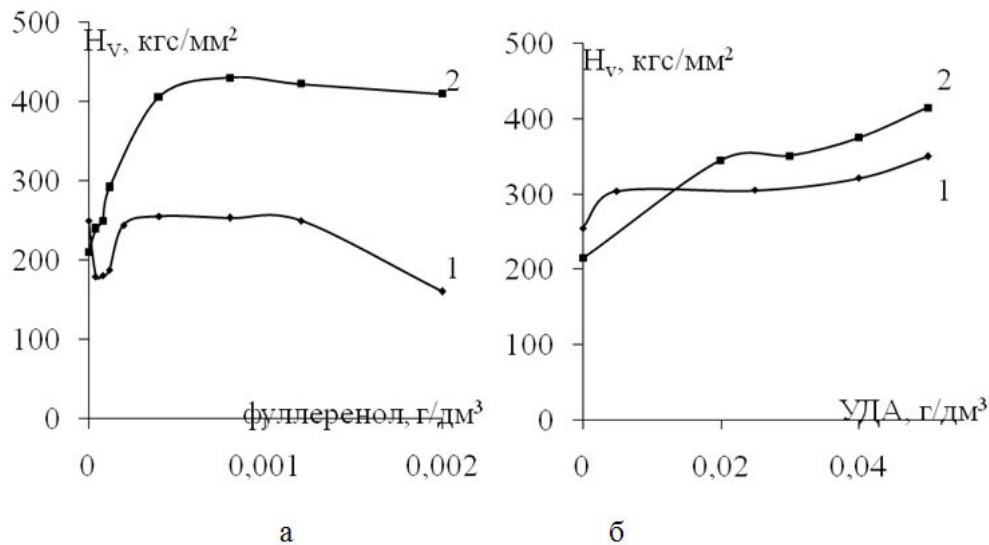


Рис. 5. Зависимость твердости от количества дисперсной фазы в электролите: а – фуллеренол, б – УДА. 1. – электролит № 1; 2. – электролит № 2

Fig. 5. The dependence of hardness on the content of the dispersed phase in the electrolyte: a. - fullereneol b. - UDD (1. – electrolyte №1, 2. – electrolyte №2)

дисперсной фазы составляет 170–250 кгс/мм². Введение в электролит фуллеренола и УДА приводит к увеличению микротвердости. При этом характер изменения микротвердости не зависит от вида электролита, а определяется только природой дисперсной фазы. С ростом содержания дисперсной фазы в электролите №1 твердость покрытий сначала снижается, затем возрастает и стабилизируется на значениях 250 кгс/мм² при концентрации фуллеренола $2,5 \cdot 10^{-4}$ г/дм³. В электролите №2 твердость покрытий с ростом содержания фуллеренола возрастает и стабилизируется на значении 400 кгс/м при концентрации фуллеренола (рис.5).

На основании полученных данных можно заключить, что низкотемпературные тартратные электролиты позволяют получить никелевые покрытия, плотно сцепленные с подложкой, в широком диапазоне толщин при высоких плотностях тока. Введение в электролит дисперсной фазы (УДА, фуллеренол) позволяет получить композиционные покрытия с новыми свойствами: уменьшается пористость, улучшается внешний вид покрытия. Внедрение УДА и фуллеренола в никелевую матрицу из хлоридно-тартратного электролита, позволяет увеличить микротвердость в 2 раза.

Литература References

1. Fumitaka, S., Keisuke K., Yuzuru N., Koichi K., Yuichi S. Nickel electroplating bath using malic acid as a substitute agent for boric acid. *Metal Finish.* – 2007. – Vol. 105, №12. – P. 34-38, 59, 60.
2. Долгих О.В., Соцкая Н.В., Зуен Ву Тхи, Котлярова Е.А., Агапов Б.Л. Электроосаждение каталитически активных никелевых покрытий из растворов различного анионного состава. *Физикохимия поверхности и защита металлов.* – 2009. Т. 45. – С.636-641.
3. Dolgih O.V., Sotskaya N.V., Zuen Vu Thi, Kotlyarova E.A., Agapov B.L. Electrodeposition of catalytically active nickel coatings from solutions based on different anions. *Physico-chemistry of surfaces and protection of metals.* 2009. V.45, P. 636-641.
4. Целуйкин, В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2009. – Т. 45, №3. – С. 287-301.
5. Tseluikin V.N. Composite electrochemical coatings: deposition, structure and properties.

Physico-chemistry of surfaces and protection of metals. 2009. V.45, №3; P. 636-641.

4. Балакай В.И., А.В. Арзуманова, И.В. Балакай, И.Ф. Бырылов Композиционное электролитическое покрытие на основе никеля. *Журнал прикладной химии.* – 2010. – Т. 83, Вып.12. – С. 2008–2012.
5. Balakai V.I., Arzumanova A.V., Balakai I.V., Byrylov I.F. Nickel based electrodeposited composite coating. *J.App;Chem. (Russian).* 2010, V.83, P.2008-2012.
5. Гифту, П., Павлату Е.А., Спиреллис Н. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) повышенной твердости на основе Ni матрицы, содержащие наночастицы SiC. *Гальванотехника и обработка поверхности.* – 2001. – Т. IX, № 1. – С. 23–28.
6. Gyftou P., Pavlatov E.A., Spyrellis N. Hardening Modification of Nickel Matrix Composite Electrocoatings Containing SiC Nanoparticles. // *Electroplating and Surface Treatment.* –2001. V.IX, №1. P. 23-28.
6. Десяткова, Г.И., Ягодкина Л.М., Савочкина И.Е., Халдеев Г.В. Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля. *Защита металлов.* – 2002. – 38, №5. – С. 525–529.
7. Desyatkova G.I., Yagodkina L.M., Savochkina I.E., Khaldeev G.V. Nickel-based composite electrochemical coatings. // *Protection of metals.* 2002. –38, №5, P. 525-529.
7. Lekka M., Kouloumbi, M. Gajo, L. Bonora. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings. *Electrochimica Acta.* – 2005. – 50. – P. 4551-4556.
8. Lee, Hong-Kee, Ho-Young Lee, Jun-Mi Jeon. Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating // *Surface and Coating Technology.* – 2007. – 201. – P. 4711-4717
9. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Электроосаждение композиционных покрытий никель-фуллерен C60. *Защита металлов.* – 2007. – Т. 43, №4. – С. 418-420.
10. Tseluikin V.N., Solovjeva N.D., Gunkin I.F. Electrodeposition of nickel-fullerene C60 composite coatings. *Protection of metals.* 2007. V.43, №4, P. 4185-420.
10. Тимошков Ю.В., Губаревич Т.М., Ореховская Т.И., Молчан И.С., Курмашев В.И. Свойства композиционных никелевых покрытий с различными типами ультрадисперсных алмаз-

ных частиц. Гальванотехника и обработка поверхности, 1999, Том VI, № 2. - с. 14-19.

Properties of Composite Nickel Coatings containing Ultrafine Diamond Particles of Various Types. Timoshkov U.V., Gubarevich T.M., Orekhovskaya T.I., Molchan I.S., Kurmashev V.I. 1999. V.VI; № 2. P.14-19.

11. Целуйкин, В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Получение композиционных электрохимических покрытий никель-фуллерен C60 Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81, Вып.7. - С.1106-1108.

Tselyikin V.N., Solovjeva N.D., Gunkin I.F. Electrodeposition of nickel fullerene composite coatings. J.App.Chem. (Russian). 2008, V.81, P.1106-1108.

12. Летенко, Д.Г., Никитин В.А., Семенов К.Н., Чарыков Н.А, Иванов А.С. Электропроводность водных растворов фуллеренола, полученного методом прямого окисления. Физическая химия растворов. - 2012. - Т. 86, №12. - С. 1944-1952.

Letenko D.G., Nikitin V.A., Semenov K.N., Charykov N.A., Ivanov A.S. Conductivity of fullerene aqueous solutions prepared by direct oxidation. Physico-chemistry of solutions. 2012. V.86, №12, P. 1944-1952.

13. Семенов, К.Н., Чарыков Н.А., Летенко Д.Г., Никитин В.А., Намазбаев В.И., Кескинов В.А., Пухаренко Ю.В. Синтез и защитное действие фуллеренола-d. II. Модификация водорастворимой грунт-эмали фуллеренолом-d. Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия. - 2012. - Т. 48, №3. - С.1-7.

Semenov K.N., Charykov N.A., Letenko D.G., Nikitin V.A., Namazbaev V.I., Keskinov V.A., Pukharenko Yu.V. Synthesis and protective action of fullerene-d. II. Modification of enamel-primer by fullerene-d. Nano-sized and nano-structured materials and coatings. 2012. V.48, №3, P.1-7.

13. Socha R.P., Nowak P., Laajalehto K. Influence of the surface properties of silicon carbide on the process of SiC particles co-deposition with nickel. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. - 2004. - 235, №5. - P. 45-55.

14. Дасоян М. А., Пальмская И.Я., Сахарова Е. В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. С. 182.

Dasoyan M.A., Palmskaya I.Ya., Sakharova E.V. Technology of electrochemical coatings. L., Mashinostroenie, 1989, 182 p.

15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Lurye Yu. Yu. Analytical chemistry reference book. M.: Khimiya, 1989, 448 p.

Сведения об авторах

Антихович Ирина Владимировна, аспирант, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электродной техники; Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова 13а; antihovich.irina@gmail.com, +(375)29-394-11-53.

Черник Александр Александрович, к.х.н., доцент, зав. кафедрой, +(375-17)-226-02-82; chernik@mail.by

Жарский Иван Михайлович, к.х.н., профессор; ректор.

Information about authors

Antikhovich Irina V., post graduate student; Dept. of chemistry, electrochemical eng. and materials for electronics, Belorussian State Technological University, 220050, Minsk, Sverdlova str. 13a.

Chernik Alexander A., PhD, Ass. Prof., phone: (375-17)-226-02-82.

Zharski Ivan M., Professor, Rector, phone: (375-17)-226-02-82.