

УДК 539.197

В. В. Чаевский, ст. преподаватель (БГТУ); В. Б. Дроздович, доцент (БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ Ni- и Cr-КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, НА СТАЛИ

Ni- и Cr-покрытия с углеродными наноматериалами были сформированы гальваническим методом на стали Ст3. Проведены исследования элементного состава и структуры покрытий, морфологии их поверхности и электрохимического поведения в щелочном растворе. Комбинированные гальванические Ni- и Cr-покрытия с углеродными наноматериалами содержат углерод в Ni- и Cr-матрице в виде отдельных элементов. Поверхностный слой покрытий состоит из ~20 ат. % C. Наличие углеродных наноматериалов в комбинированных покрытиях является причиной активной сорбции водорода после катодной поляризации в щелочном растворе. Такие покрытия исключают процессы наводороживания стальных и других основ в щелочном и хлоридном растворах.

The Ni- and Cr-coatings with CNT were formed by galvanic method on mild steel form. The investigations of element and structure of coatings, the surface morphology as well as electrochemical behavior in alkaline solution were studied. Combined galvanic Ni- and Cr-coatings with carbon nanomaterials contain separate carbon elements in Ni- and Cr-matrix. The surface layer of coatings consists of ~20 at. % C. Availability of carbon nanomaterials in combined coatings is cause of an active absorption hydrogen after cathodic polarization in alkaline solution. Such coatings exclude hydrogenation of steel and others foundations in alkaline and chloride solutions.

Введение. Новым направлением в области изучения модификации поверхности считается нанесение на различные основы комбинированных гальвано-ионно-плазменных покрытий, составной частью которых являются композиционные электролитические покрытия (КЭП), показывающие высокие физико-механические и электрохимические свойства [1, 2]. Наличие углеродных наноматериалов (УНМ) в КЭП значительно влияет на электролитические свойства покрытий [2]. Кроме того, мало исследованы композиты на основе нанотрубок, нановолокон и др., которые также могут быть использованы как электродные материалы для обратимой водородной реакции [3].

Целью данной работы было исследование состава и структуры осажденных на стальную основу и содержащих Ni и Cr в УНМ КЭП и изучение влияния УНМ на электрокаталитические свойства полученных покрытий.

Экспериментальная часть. Получение гальванического никеля и хрома с УНМ на стали Ст3 осуществлялось по стандартной методике. В качестве инертной фазы Ni- и Cr-КЭП, содержащих УНМ, использовались наноуглеродные материалы насыпной плотностью до $0,8 \text{ г/см}^3$, состоящие из аморфного углерода (не менее 59 вес. %), углеродных нановолокон диаметром 20–40 нм, длиной 1–15 мкм и многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20–80 нм и длиной 1–10 мкм, полученные из метановоздушной смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении.

Морфология сформированных покрытий и распределение элементов в полученных

соединениях определялись методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1455VP на поперечных шлифах образцов.

Электрокаталитические свойства полученных покрытий изучались вольтамперметрически с линейной разверткой потенциала в 1 М КОН при температуре 20°C.

Элементный состав поверхности синтезированных Cr-КЭП, содержащих УНМ, на стальной основе устанавливался методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), который является, как известно, одним из наиболее точных методов определения концентраций атомов, входящих в состав многокомпонентных образцов [4]. При этом использовался сканирующий микрозонд установки РНИ-660 фирмы Perkin Elmer. Установка была оснащена ионной пушкой для очистки поверхности и получения концентрационных профилей примеси по глубине. Ионы рабочего газа аргона, используемые для очистки, имели энергию 3,5 кэВ, рабочее давление находилось в пределах 10^{-3} Па. Плотность ионного тока составляла 50 мкА/см^2 , угол падения пучка ионов на мишень с образцами колебался в пределах 60–70°. Диаметр пучка был не более 0,7 мм, а область травления имела размеры 2×3 мм. Скорость травления составляла ~1 нм/с, время травления было 10 мин.

Результаты и их обсуждение. Сочетание методов РЭМ и РСМА позволило выявить морфологию, распределение Ni- и Cr-КЭП, содержащих УНМ, в покрытиях (рис. 1).

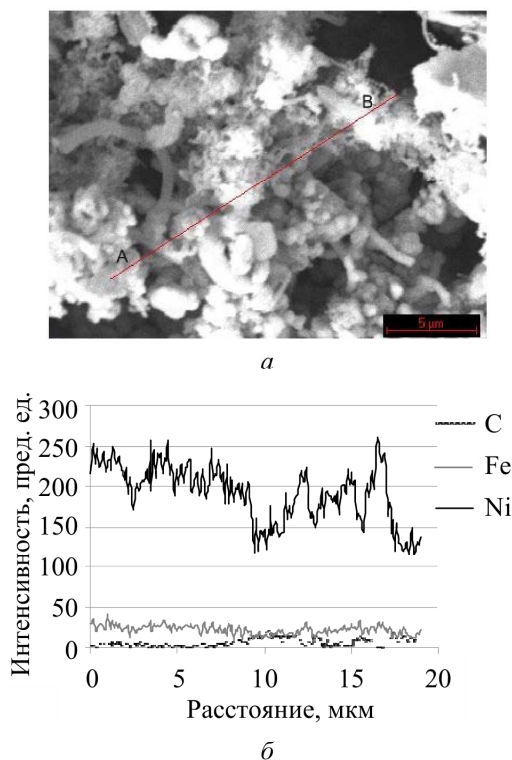


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Fe и C вдоль линии АВ (б) для Ni-КЭП, содержащих УНМ, на стали Ст3

Поверхность покрытий имеет неоднородный характер с присутствием соединений, которые внешне подобны нанотрубкам различной формы (рис. 1, а).

Исследование распределения элементов по толщине Ni- и Cr-УНМ покрытий (рис. 2, 3) показало наличие равномерного гальванического подслоя Ni или Cr толщиной ~3,5 мкм на стали. Структура покрытий имеет ярко выраженный неоднородный характер распределения Ni- и Cr-компонентов по толщине (рис. 2, а, рис. 3, а). При этом установлено (рис. 3), что металлические компоненты покрытий не взаимодействуют с углеродом. Углерод присутствует в Ni- и Cr-матрице в виде мелкодисперсных включений.

Наличие углерода в сформированных покрытиях (в поверхностных слоях толщиной ~0,5 мкм) подтверждают также результаты Оже-электронной спектроскопии (рис. 4), показывающие содержание углерода ~20 ат. %.

Присутствие УНМ в композиционном электролитическом покрытии инициирует активную сорбцию водорода после катодной поляризации, о чем свидетельствуют токи десорбции водорода, появляющиеся положительнее термодинамического потенциала водородного электрода. Эти результаты полностью соответствуют ранее полученным данным по водородосорбционной и электрокаталитической активности Ni-КЭП, содержащих УНМ [5].

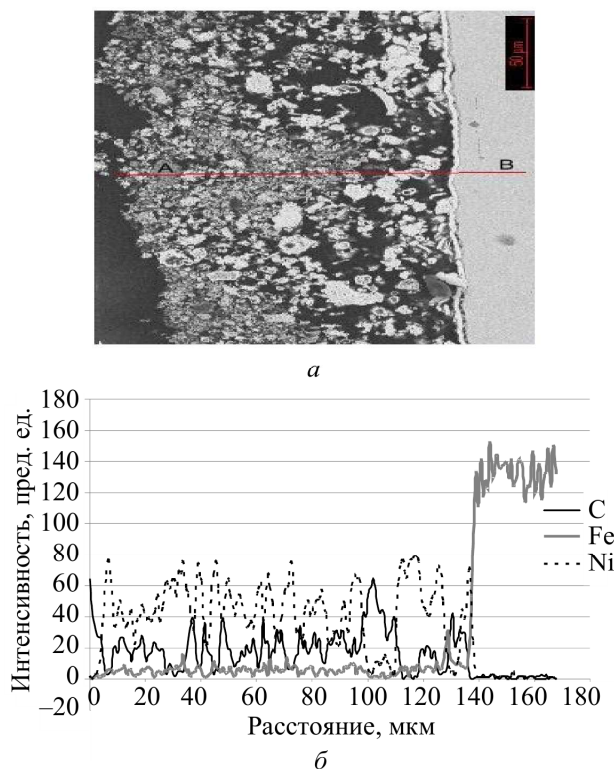


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного шлифа при увеличении в 1000 раз (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Fe и C вдоль линии АВ (б) для Ni-КЭП, содержащих УНМ, на стали Ст3

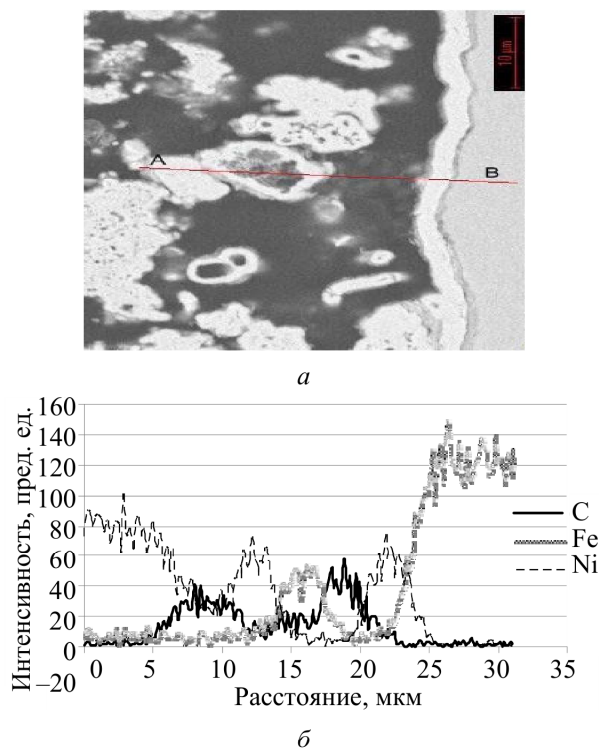


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного шлифа при увеличении в 5000 раз (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Fe и C вдоль линии АВ (б) для Ni-КЭП, содержащих УНМ, на стали Ст3

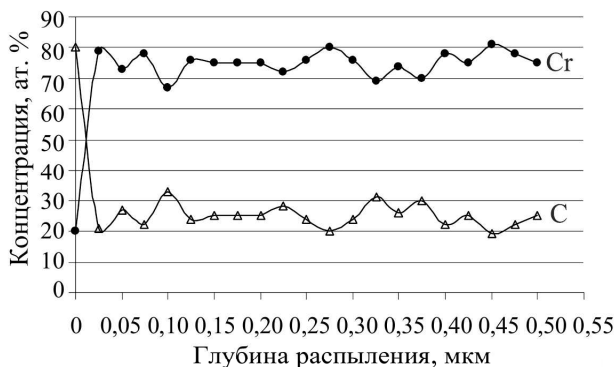


Рис. 4. Концентрационные профили Cr и C в образце сталь Ст3/Сr-КЭП, содержащих УНМ

На потенциодинамических i, E -кривых (рис. 5) при более чувствительном масштабе наблюдаются также четко выраженные пики токов десорбции водорода в области потенциалов от $-0,7$ до $-0,1$ В уже после первого цикла поляризации.

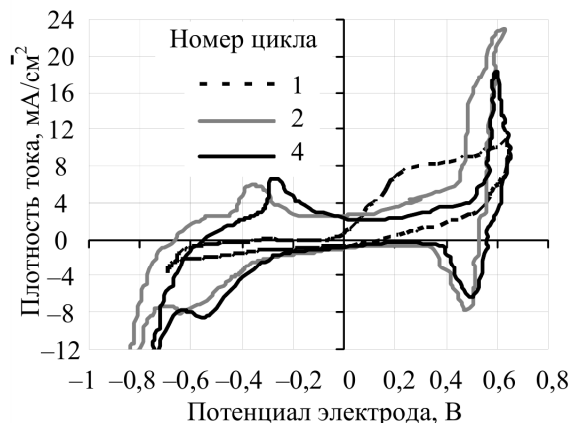


Рис. 5. Потенциодинамические i, E -кривые для образца сталь Ст3/Ni-КЭП, содержащих УНМ. Скорость развертки потенциала $-0,05$ В/с. Электролит -1 М КОН

Следует отметить, что полученные УНМ КЭП на стали после электрохимической поляризации в области потенциалов от $-0,6$ до $+0,4$ В в щелочном электролите исключают процессы наводороживания стальной основы. Эти результаты представляют повышенный интерес ввиду того, что актуальной задачей в промышленности является снижение наводороживания стальных и других конструкционных материалов, приводящее к их охрупчиванию с последующей ускоренной коррозией и потере прочностных свойств.

Заключение. Структура Ni- и Cr-КЭП, содержащих УНМ, на стали имеет неоднородный характер распределения Ni- и Cr-компонентов по толщине. Поверхностный слой (толщиной $\sim 0,5$ мкм) Ni- и Cr-КЭП, содержащих УНМ, имеет в своем составе ~ 20 ат. % С. Углерод представляет собой мелкодисперсные включения в Ni- и Cr-матрице. Поверхность покрытий содержит соединения, внешне подобные нанотрубкам различной формы. Присутствие УНМ в композиционном электролитическом покрытии инициирует активную сорбцию водорода после катодной поляризации и исключает процессы наводороживания стальных основ, в результате чего увеличивается ресурс работы конструкционных деталей из стали вследствие повышения их антикоррозионных свойств.

Литература

1. Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer / J. Creus [et al.] // Surf. Coat. Techn. – 1998. – № 107. – P. 183–190.
2. Чаевский, В. В. Электрокаталитические свойства комбинированных покрытий на основе молибдена, никеля и углеродных наноматериалов / В. В. Чаевский, В. Б. Дроздович // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 8-й Междунар. конф., Минск, 23–25 сент. 2009 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2009. – С. 281–283.
3. Водородная экономика и водородная обработка материалов / В. Б. Дроздович [и др.] // ВОМ-2007: труды 5-й Междунар. конф., Донецк, 21–25 мая 2007 г. / ДонНТУ. – Донецк, 2007. – С. 442.
4. Еловигов, С. С. Оже-электронная спектроскопия / С. С. Еловигов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 10. – С. 100–107.
5. Синтез, фазовый состав и электрохимические свойства комбинированных Ni-, Mo-покрытий / В. Б. Дроздович [и др.] // Физика и технология тонких пленок и наносистем: материалы XII Междунар. конф.: в 2 т., Ивано-Франковск, 18–23 мая 2009 г. / ЦИТ Прикарпатского нац. ун-та имени В. Стефаника. – Ивано-Франковск, 2009. – Т. 1. – С. 230–231.

Поступила в редакцию 31.03.2010