

УДК 621.795

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

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Основной областью применения электролитов, содержащих частицы твердой фазы, является получение композиционных материалов в форме покрытий. Свойства композиционных электрохимических покрытий зависят не только от состава, размеров частиц дисперсной фазы в покрытии, но и от способа введения частиц дисперсной фазы в электролит. Суспензии на основе водных электролитов и частиц, размеры которых больше 1 мкм, неустойчивы. Расслоение суспензий ускоряет выделяющийся на катоде водород, который адсорбируется на поверхности частиц, приводя к их агломерации и последующей флотации. Наиболее устойчивые электролиты-суспензии образуются наноразмерными частицами. Электролиты-суспензии на их основе являются, по сути, коллоидными растворами и близки по устойчивости к типичным коллоидным растворам [1]. Использование коллоидных частиц в электролитах позволяет расширить диапазон легирующих элементов покрытия и избежать ограничений на концентрацию частиц в покрытии, обусловленных их размерами. В качестве дисперсной фазы в электролитах никелирования на основе диметилформамида использован коллоидный диоксид кремния (в виде водной и глицириновой дисперсий с размерами частиц 8 – 10 нм и концентрацией дисперсной фазы 40 масс. %) и нитрид бора. Нитрид бора (нестехиометрический) образовывался непосредственно в процессе электролиза в результате взаимодействия борной кислоты с карбамидом.

Микроструктура композиционных покрытий никель – диоксид кремния зависит от формы введения коллоидного диоксида кремния в электролит (рис. 1).

Концентрация диоксида кремния в электрохимическом композиционном покрытии превышает его концентрацию в электролите. Диоксид кремния присутствует в композиционном покрытии в форме ультрадисперсных частиц и агломератов (рис. 2).

Это подтверждается и составом покрытия (табл. 1).

Твердость композиционных покрытий составляет 4,0 – 5,7 ГПа.

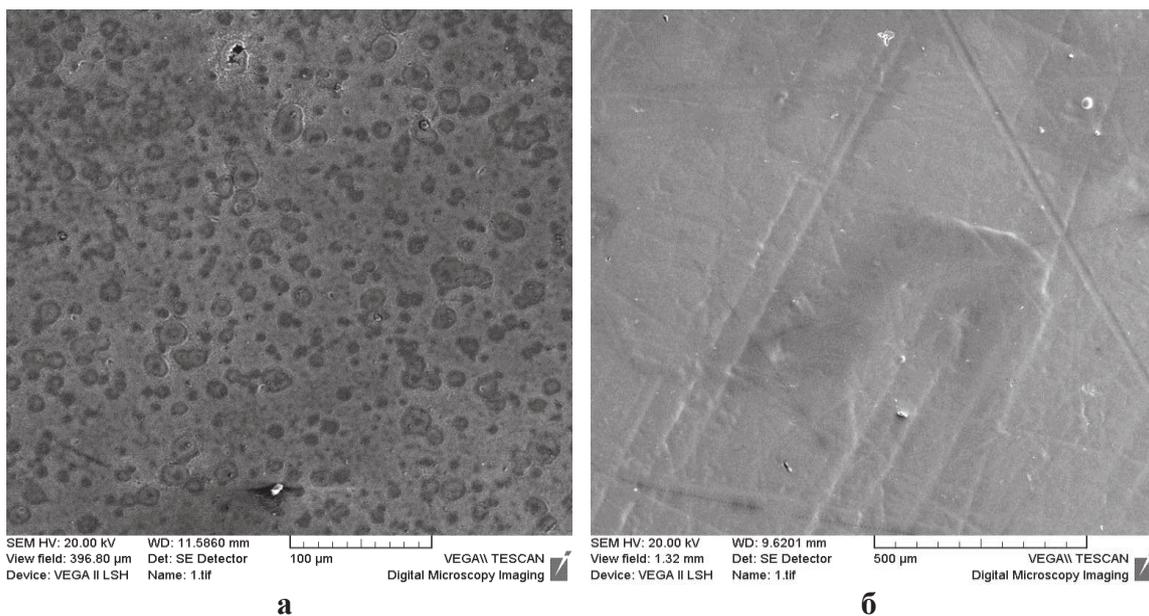


Рисунок 1 – Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – диоксид кремния. Концентрация диоксида кремния в электролите 5 масс. %. Коллоидный диоксид кремния вводился в электролит в виде дисперсии: а – в воде; б – в глицерине

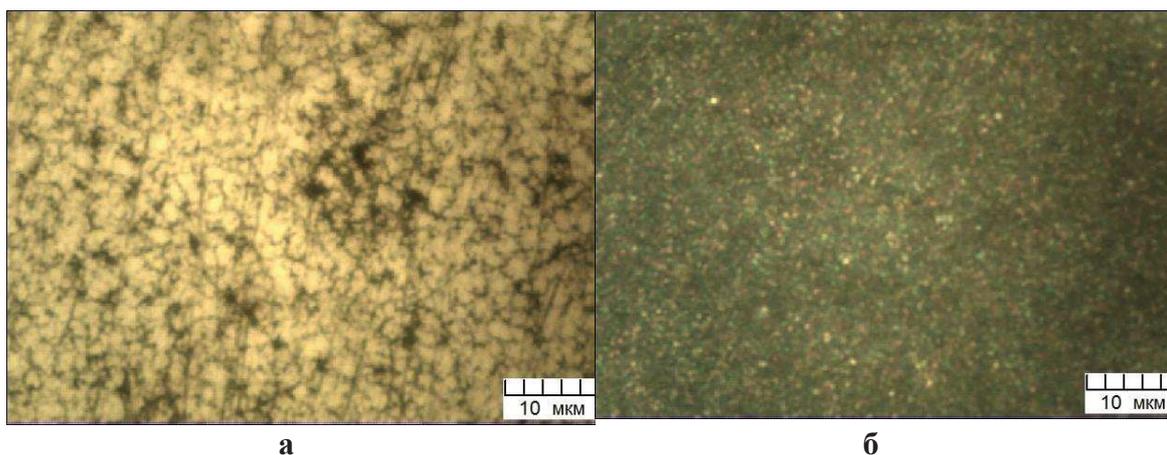


Рисунок 2 – Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – диоксид кремния. Концентрация диоксида кремния в электролите: а – 5 масс. %; б – 10 масс. %

Таблица 1 – Концентрация матричного и легирующих элементов в композиционном покрытии

Элемент	O	Si	Ni	Итого
Концентрация С, ат. %	11.72	5.85	82.42	100.00

Композиционные электрохимические покрытия никель – нитрид бора, осаждаемые из раствора в диметилформамиде безводного хлорида никеля и карбамида, имеют слабовыраженный дендритный микрорельеф (рис. 3).

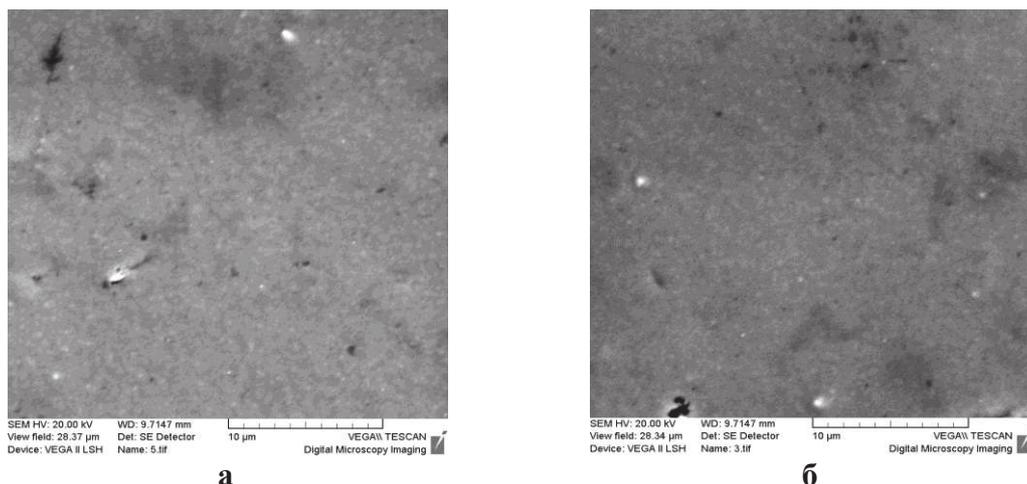


Рисунок 3 – Морфология поверхности композиционных электрохимических покрытий системы никель – нитрид бора. Концентрация прекурсора нитрида бора в электролите 4 масс. %. Плотность тока, mA/cm^2 : а – 20; б – 35

Микроструктура композиционных покрытий представляет собой матрицу на основе никеля (точнее, твердого раствора углерода, бора в никеле), в которой распределены округлые частицы размера 0,1 – 0,3 мкм (рис. 4).

Состав композиционного покрытия довольно сложен (табл. 2): состав глобулы (спектр 1) отличается от состава матрицы (спектр 2).

Таблица 2 – Концентрация легирующих элементов в композиционном покрытии

Элемент	C	N	O	Ni	Итого
Спектр 1: C_1 , ат. %	49.01	–	0.10	50.89	100.00
Спектр 2: C_2 , ат. %	40.13	16.50	–	43.37	100.00

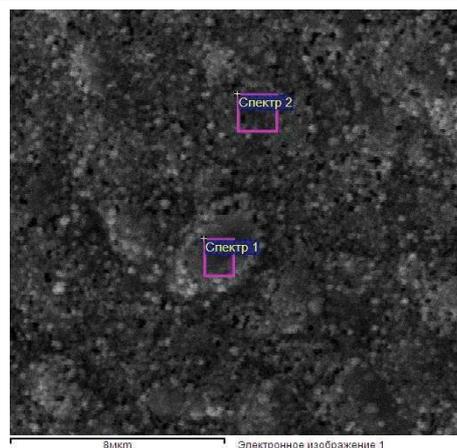


Рисунок 4 – Микроструктура композиционных покрытий на основе никеля. Выделены участки: глобула (спектр 1) и матрица (сп. 2)

Итак, микроструктура композиционных покрытий системы никель – диоксид кремния свидетельствует, что диоксид кремния присутствует в материале в форме наноразмерных частиц, размеры которых сравнимы с размерами частиц в исходной суспензии диоксид кремния – вода, и агломератов. Агломераты представляют собой композиционный материал с большей концентрацией диоксида

кремния, чем окружающая их матрица (рис. 1). Формирование композиционных покрытий системы никель – диоксид кремния происходит путем захвата наноразмерных частиц диоксида кремния растущим зерном (кристаллом никеля). Агломераты образуются при электрокристаллизации никеля в сгустке диоксида кремния, находящегося на поверхности катода.

Микроструктура и состав композиционных покрытий, формирующихся в электролите системы диметилформамид – хлорид никеля – карбамид – борная кислота, указывают на присутствие в покрытии частиц, представляющих собой прекурсор нестехиометрического нитрида бора. Значительное содержание углерода в композиционном покрытии обусловлено как присутствием наноразмерных частиц углерода в матрице, так и частицами дисперсной фазы нестехиометрического нитрида бора, содержащими углерод.

Микротвердость композиционных покрытий, в зависимости от условий их получения, составляет 5,2 – 6,7 ГПа. Микроструктура, состав композиционных покрытий, формируемых из суспензий диоксида кремния и нестехиометрического нитрида бора, показывают, что внедрение коллоидных частиц в никелевую матрицу происходит путем их захвата кристаллизующимся никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.