

В.Н. Целуйкин, А.С. Джумиева,
А.В. Яковлев, Д.А. Тихонов, А.И. Трибис
Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Саратовская область, Российская Федерация

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С МНОГОСЛОЙНЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Нанесение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является надежным и экономически выгодным методом модификации металлических поверхностей. Среди КЭП получили широкое распространение покрытия на основе никеля и его сплавов, что обусловлено их высокими эксплуатационными свойствами и способностью никеля к совместному электрохимическому осаждению с дисперсными частицами разной природы.

Значительное число работ посвящено исследованию композиционных никелевых покрытий, модифицированных углеродными материалами. Среди соединений углерода представляют интерес графит и его производные. Особенностью графита является выраженная слоистость. Графитовый слой может выступать в качестве донора, реагируя с окислителями. В частности, при взаимодействии графита с сильными кислотами формируется оксид графена (ОГ), в структуре которого графеновые слои связаны с кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, эпоксидными, карбонильными и др.).

Цель работы – получить в реверсивном режиме электролиза КЭП на основе никеля с многослойным оксидом графена, исследовать их структуру и функциональные свойства.

Преимущество нестационарного (реверсивного) электролиза заключается в значительно большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения покрытий. Применение реверсивного тока позволяет повысить содержание дисперсной фазы в матрице КЭП и достичь её равномерного распределения по толщине осадка.

При осаждении КЭП никель–ОГ из сульфатно-хлоридного электролита в реверсивном режиме происходит смещение потенциалов в сторону более отрицательных величин по сравнению с чистым никелем. На E, t – кривых имеет место уменьшение скачков потенциала

при переходе от катодного периода к анодному. Многослойный оксид графена обладает развитой поверхностью. Удельная площадь поверхности ОГ, определенная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), составляет 46.78 м²/г. Слои оксида графена служат вакантными местами для адсорбции катионов из раствора, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы и облегчает перенос ОГ к катодной поверхности.

Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что кристаллическая решетка никеля растет в направлении плоскостей (111) и (200), что отвечает пикам 44° и 52° на дифрактограмме. Преимущественной ориентацией роста решетки является плоскость (200), т.к. интенсивность пика при 52° выше. При переходе к КЭП никель–ОГ происходит заметный рост интенсивности пика при 44°. Таким образом, в присутствии дисперсной фазы оксида графена кристаллическая решетка никеля начинает расти также в направлении плоскости (111).

Изучение микротопографии покрытий методом сканирующей электронной микроскопии позволили установить, что электролитический никель без дисперсной фазы является крупнозернистым, неравномерным, и достаточно аморфным. КЭП никель–ОГ, напротив, представляет собой плотное, равномерное, мелкозернистое покрытие. Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности.

Включение дисперсной фазы в электрохимическое покрытие влечет изменение не только его состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. Определена Микротвердость по Виккерсу никелевых покрытий, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Микротвердость по Виккерсу
никелевых покрытий HV₁₀₀, МПа

Соотношение времени $t_k:t_a$, с	Ni	Ni–ОГ
10:1	2404	3140
12:1	2298	2983
14:1	2150	2520
16:1	1905	2230

Как видно из таблицы 1, в присутствии ОГ микротвердость композиционных никелевых покрытий возрастает в 1.20 – 1.30 раза по сравнению с немодифицированным никелем.

Слои оксида графена в никелевой матрице служат вакантными местами, что приводит к росту скорости зародышеобразования. Как следствие, число зерен осадка увеличивается, как и протяженность границ этих зерен, препятствующих движению дислокаций и пластической деформации кристаллической решетки. Оксид графена обладает отличными механическими свойствами и большой удельной площадью поверхности. Когда КЭП подвергаются внешнему воздействию, слои ОГ могут принять на себя часть этой нагрузки благодаря смещению напряжения сдвига.

Коррозионные свойства электрохимических покрытий также имеют важное прикладное значение. Коррозионные испытания в 3.5% растворе NaCl позволили установить, что скорость коррозии КЭП никель–ОГ снижается в 1.40 – 1.50 раза по сравнению с никелем без дисперсной фазы, результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Скорость коррозии никелевых покрытий, мм/год

Соотношение времени $t_k:t_a$, с	Ni	Ni–ОГ
10:1	0.656	0.451
12:1	0.533	0.369
14:1	0.410	0.287
16:1	0.246	0.164

Влияние оксида графена на коррозионные свойства никеля может быть обусловлено несколькими факторами. При осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия. Включение в металлическую матрицу частиц ОГ приводит к перекрытию пор. Изученные КЭП имеют упорядоченную мелкокристаллическую структуру, в отличие от чистого никеля, что способствует равномерному распределению коррозионного тока по их поверхности. Чем меньше неровностей и дефектов на поверхности покрытия, тем меньше агрессивной среды задерживается на ней, что ведет к замедлению коррозионных процессов.

Низкая проницаемость и устойчивость ОГ способствует к увеличению среднего коррозионного диффузионного пути. Склонность никеля к электрохимической коррозии зависит от

кристаллографической ориентации, которая определяет свободную энергию поверхности на единицу площади материала. Высокая непроницаемость ОГ предотвращает диффузию ионов никеля через поперечное сечение микрочастиц.

Также следует отметить, что при всех видах коррозии эффект влияния дисперсной фазы в композиционных покрытиях проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. Иначе развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы (возможно, с некоторым уменьшением скорости). Очевидно, в случае КЭП никель–ОГ происходит образование подобных соединений. Перечисленные факторы в совокупности обеспечивают возрастание коррозионной стойкости композиционных покрытий по сравнению с никелевыми осадками, не содержащими оксида графена.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются композиционные покрытия. Включение частиц ОГ в матрицу никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Многослойный оксид графена оказывает определяющее влияние на микротвердость и коррозионные свойства изученных композиционных покрытий.