

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

В. В. Титаренко, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко

Днепропетровский национальный университет железнодорожного
транспорта им. акад. В. Лазаряна, г. Днепр, Украина
dudkina2@ukr.net

Применение добавок нового поколения, наноуглеродных, позволяет улучшить физико-химические свойства покрытий. При импульсном режиме осаждения формируются мелкозернистые покрытия, с микрослоистой структурой роста в поперечном сечении, что повышает их микротвердость, износо- и коррозионную стойкость.

Введение. Развитие современной науки и техники предъявляет повышенные требования к материалам функционального назначения. Значительные успехи в этой области были достигнуты с развитием композиционных материалов (КМ) на основе металлов [1–3]. Особое место среди потенциальных упрочнителей занимают углеродные наноструктуры (УНС): фуллерены C_{60} , одностенные и многостенные нанотрубки, онионы (сферические «луковицы»), наноалмазы и графены. Эти объекты обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, сверхупругостью и имеют прочность, близкую к теоретической, что может обеспечить получение КМ с уникальным комплексом физико-химических свойств [4, 5].

При получении КМ, упрочненных различными УНС, электролитическим способом, необходимо решить ряд принципиальных научно-технических задач, связанных с вопросами: равномерности распределения углеродного наноматериала в объеме электролитического покрытия; обеспечения формирования прочных связей между УНС и матрицей основы и покрытия.

Одним из способов улучшения функциональных свойств композиционных электролитических покрытий (КЭП) является применение нестационарных режимов электролиза. Несмотря на постоянно воз-

растающий интерес к нанокomпозиционным электролитическим материалам, упрочненных УНС, исследований и последующих технологических решений в данном направлении явно недостаточно. Таким образом, разработка способов получения КЭП, упрочненных УНС, и комплексное исследование их структуры и свойств является актуальной проблемой, представляющей научный и практический интерес.

Методика. Электроосаждение композиционных покрытий проводили на подложку из малоуглеродистой стали из сульфатного электролита никелирования следующего состава: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л, при pH – 5 и температуре 293–298 К. Концентрация частиц ультрадисперсного алмаза (УДА) в водном растворе электролита составляла 2 г/л. Осаждение проводили прямоугольными импульсами тока с частотой $f = 50$ Гц, скважностью импульсов $Q = 50$, длительностью импульсов 0.4 мс и средней плотностью тока $j_{\text{ср}} = 100$ А/м². Для сопоставления были получены покрытия из того же водного раствора электролита с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м². Микроструктуру пленок никеля исследовали с помощью оптического микроскопа "Neophot-21". Микротвердость покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Испытания образцов на износ проводили на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов с частотой 0,5 с⁻¹ в условиях сухого трения о сталь 45 под нагрузкой 1,7 Н. Путь трения проходил параллельно подложке и составлял 0,15 м. Износостойкость оценивали по потере массы покрытия на единицу площади ($\Delta m/S$). Структуру покрытий исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Микрорентгеноспектральный анализ покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-64901LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA PENTAx3 (OXFORD Instruments). Содержание и распределение частиц УДА в покрытии определяли по линиям углерода (C) характеристического рентгеновского излучения. Определение скорости коррозии осуществляли гравиметрическим методом (по потере массы металлического покрытия). Внешний осмотр образцов проводился ежедневно до появления первых признаков коррозии с оценкой по 10-балльной шкале.

Результаты и их обсуждение. Результаты микрорентгеноспектрального анализа и расчетов эффективных параметров оценки КЭП на микроуровне (концентрации дисперсной фазы в покрытии ($C_{\text{УДА}}$),

среднего расстояния между частицами дисперсной фазы в покрытии ($\bar{l}$), степени заполнения поверхности частицами дисперсной фазы (отношение поверхности, занимаемой дисперсной фазой (S_d), и поверхности, на которой частицы распределены (S)) приведены на рис. 1 и в табл. 1.

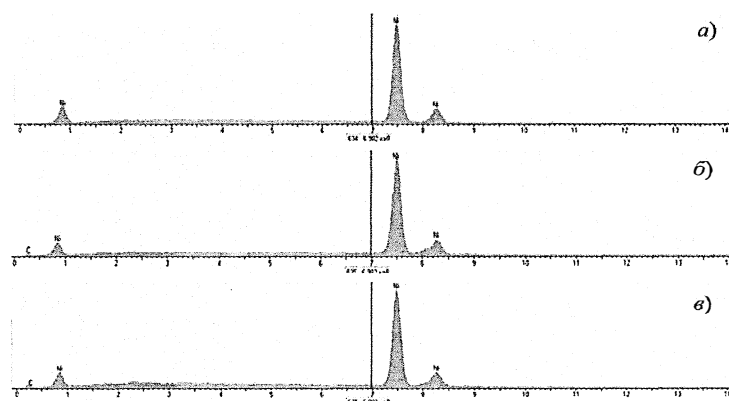


Рис. 1. Микрорентгеноспектральный анализ: *а* – никелевого покрытия (пост. ток, $j = 100 \text{ A/м}^2$), *б* – композиционного никелевого покрытия (п. т., $j = 100 \text{ A/м}^2$), *в* – композиционного никелевого покрытия (имп. т., $j_{\text{ср}} = 100 \text{ A/м}^2, f = 50 \text{ Гц}, Q = 50$)

Таблица 1

Влияние режимов осаждения на содержание и распределение соосажденных частиц УДА в никелевом покрытии

Режим осаждения				$C_{\text{УДА}}$, мас. %	S_d/S , %	$\bar{l}$, мкм
Ток	j , А/м ²	f , Гц	Q			
п. т.	100	-	-	2,24	10,8	8,04
имп. т.		50	2	2,38	11,3	6,64
			25	2,66	11,9	5,89
			50	4,45	12,4	4,69

Установлено, что композиционные никелевые покрытия, полученные с помощью импульсного тока, характеризуются более равномерной и высокой плотностью распределения частиц УДА в покрытии, степень заполнения поверхности частицами УДА почти в два раза

больше, по сравнению с композиционными никелевыми покрытиями, полученными с помощью постоянного тока.

Из микрофотографии РЭМ никелевых покрытий, приведенных на рис. 2, следует, что размеры зерен покрытий изменяются в зависимости от условий осаждения. Исследования тонкой структуры покрытий показали уменьшение размеров кристаллитов чистого никеля, осажденного с помощью постоянного тока, от 104 нм (рис. 2, *а*), до 65 нм для режима осаждения композиционного никелевого покрытия с помощью импульсного тока (рис. 2, *в*).

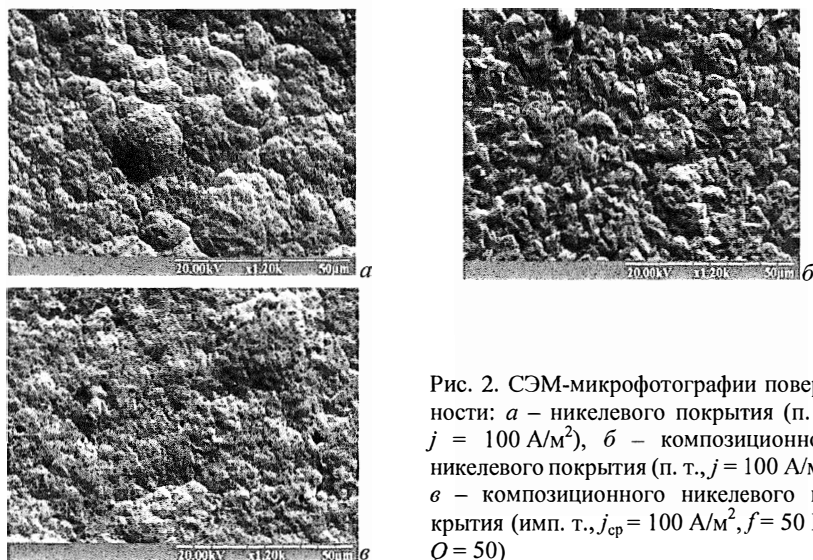


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности: *а* – никелевого покрытия (п. т., $j = 100 \text{ А/м}^2$), *б* – композиционного никелевого покрытия (п. т., $j = 100 \text{ А/м}^2$), *в* – композиционного никелевого покрытия (имп. т., $j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$)

Результаты исследований коррозионной стойкости позволяют отнести никелевые покрытия, осажденные с помощью постоянного тока к группе “стойкие” с балом 4, а применение импульсного режима осаждения способствует получению композиционных никелевых покрытий, которые относятся к группе “весьма стойкие” с балом 3. Это обусловлено, во-первых, пассивирующим действием частиц УДА на катодную поверхность, что изменяет структуру роста покрытия в поперечном сечении от столбчатой (рис. 3, *а*) к микрослоистой (рис. 3, *в*); во-вторых, высокими мгновенными плотностями тока в импульсах, что способствует более интенсивному внедрению частиц УДА в осаждаемое покрытие.

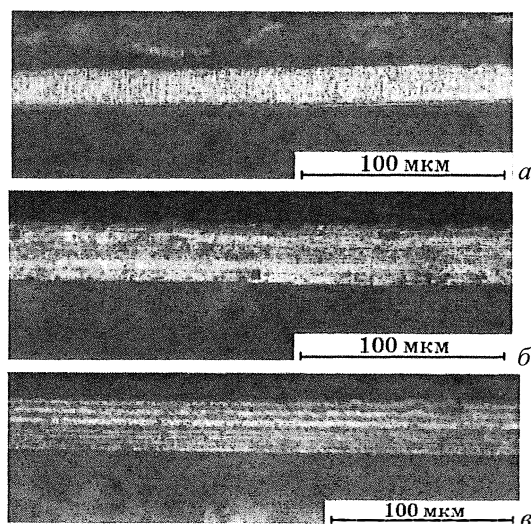


Рис. 3. Структура композиционных электролитических никелевых покрытий в поперечном сечении: *а* – никелевого покрытия (п. т., $j = 100 \text{ А/м}^2$), *б* – композиционного никелевого покрытия (п. т., $j = 100 \text{ А/м}^2$), *в* – композиционного никелевого покрытия (имп. т., $j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$)

Формирование более мелкокристаллических КЭП и изменение структуры роста в поперечном сечении от столбчатой к микрослоистой при импульсном режиме осаждения определило повышение механических и защитных свойств углеродсодержащих никелевых покрытий (микротвердость покрытий увеличилась на 75–77%, износ и пористость покрытий уменьшились соответственно в 3 и 2,4 раза) (табл. 2).

Таблица 2

Влияние режимов осаждения на механические и защитные свойства никелевых и углеродсодержащих никелевых покрытий

Режим осаждения				Н _н , МПа	Сред- ний износ, мг/ч	Среднее корро- зионное про- никновение, мм/год	Коли- чество пор на 1 см ²
Ток	j , А/м ²	f , Гц	Q				
п. т.	100	-	-	1800	1,8	0,011–0,014	24
имп. т.		50	50	3200	0,6	0,005–0,010	10

Выводы

1. Применение импульсного режима осаждения способствует увеличению концентрации частиц УДА в композиционных никелевых покрытиях от 2,24 до 4,45 мас.%, что приводит к формированию более дисперсной структуры: размер кристаллитов уменьшается от 104 нм до 65 нм.

2. Включение частиц УДА в никелевое покрытие изменяет структуру роста в поперечном сечении от столбчатой до микрослоистой, что вызвано пассивирующим действием частиц дисперсной фазы на формирующуюся поверхность. Уменьшение толщины микрослоев от 4 до 2 мкм свидетельствует об увеличении скорости подвода частиц УДА к поверхности и более равномерном распределении частиц в поперечном сечении покрытий, полученных при импульсных режимах осаждения.

Литература

1. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Неверная О. Г. и др. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 466–469.

2. Зяблицева О. В., Зяблицев В. В., Великолуг А. М. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 2. – С. 36–42.

3. Захаров В. Д., Нефедов В. Г., Королянчук Д. Г. и др. Композиционные электролитические покрытия на основе меди с углеродными наноматериалами // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 1. – С. 18–25.

4. Буркат Г. К., Долматов В. Ю. Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий цинк–алмаз из цинкатного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – № 2. – С. 35–38.

5. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings // Materials Science and Engineering A. 2005. – Vol. 390. – P. 313–318.