

В.О. Заблудовський, В.В. Титаренко

Електроосадження нікелевих покриттів, модифікованих частинками ультрадисперсного алмазу

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010
Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2, e-mail: dudkina2@ukr.net,*

Проведено аналіз поляризаційних залежностей осадження нікелю при зміні концентрації частинок ультрадисперсного алмазу (УДА) в розчині електроліту і частоти його перемішування. Встановлено, що додавання наноалмазних частинок у водний розчин електроліту викликає зсув катодного потенціалу в електронегативну область, збільшення опору переносу заряду і формування більш дрібнокристалічних, щільно упакованих структур покриттів, що визначило підвищення мікротвердості та зносостійкості металевих покриттів.

Ключові слова: композиційні електролітичні покриття, частинки ультрадисперсних алмазів, поляризаційні залежності, структура, механічні властивості.

Стаття поступила до редакції 21.05.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

Вступ

Електролітичні покриття на основі нікелю широко застосовуються для захисту металевої поверхні від корозії, механічного пошкодження, покращення характеристик міцності і зносостійкості виробів. Постійне посилення вимог, що пред'являються до виробів, а також необхідність тривалого збереження працездатності механізмів, деталей і пар тертя при їх експлуатації часто в умовах агресивного зовнішнього середовища і підвищених температур, викликають необхідність пошуку нових матеріалів та режимів їх отримання. У вирішенні питання поліпшення функціональних властивостей електролітичних покриттів перспективним напрямком є отримання нанокомпозиційних матеріалів з використанням частинок ультрадисперсного алмазу (УДА). Для розробки процесу нанесення покриттів з заданими властивостями важливо встановити кінетичні закономірності протікання явищ в прикатодній області. Необхідно відзначити, що в науковій вітчизняній та зарубіжній літературі практично відсутні роботи, присвячені дослідженням механізму співосадження металевих покриттів з нанодисперсними частинками. Таким чином, розвиток робіт в цьому напрямку є актуальним завданням у зв'язку з високою практичною значимістю електролітичних композиційних покриттів.

Відомо, що присутність наноалмазних частинок в нікелевих композиційних покриттях суттєво впливає на мікроструктуру і механічні властивості покриттів, що проявляється в їх високій твердості і зносостійкості [1-4]. Тому, важливо встановити вплив включення частинок наноалмазів на механізм співосадження нікель-алмазних покриттів.

Метою даних досліджень є встановлення впливу наноалмазних частинок на механізм осадження нікелю з сульфатного розчину електроліту.

І. Матеріали та методика

Осадження композиційних покриттів здійснювалось з водного розчину електроліту нікелювання ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 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, pH- 5). Концентрація частинок наноалмазів детонаційного синтезу (ультрадисперсних алмазів, УДА) [4] в розчині електроліту змінювалась від 0 до 15 г/л. Поляризаційні залежності отримувались в потенціодинамічному режимі на потенціостаті П-5827М при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с. Виміри проводились в трьохелектродній електролітичній комірі. В якості робочого електроду (катода) використовувалась мідна пластинка. Електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод, допоміжним - платиновий електрод. Перемішування водного розчину

електроліту здійснювалось за допомогою магнітної мішалки з метою утримання частинок наноалмаза в взваженому стані в об'ємі розчину електроліту і запобігання осідання частинок на дно електролітичної комірки. Елементний склад поверхні покриття визначали мікрорентгеноспектральним аналізом за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 з роздільною здатністю 5 нм. Вміст і розподіл частинок ультрадисперсного алмазу розміром від 100 до 800 нм визначали по лініях вуглецю характеристичного рентгенівського

випромінювання. Мікротвердість покриттів вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3. Механічні випробування покриттів на зносостійкість виконувались на машині з зворотно-поступальним рухом зразків при швидкості 0,32 м/с в умовах сухого тертя о сталь 45 ДСТУ 1050-74 при загрузці 177 г за ДСТУ 23.204-78.

II. Результати та їх обговорення

Частинки УДА мають складну структуру [4]:

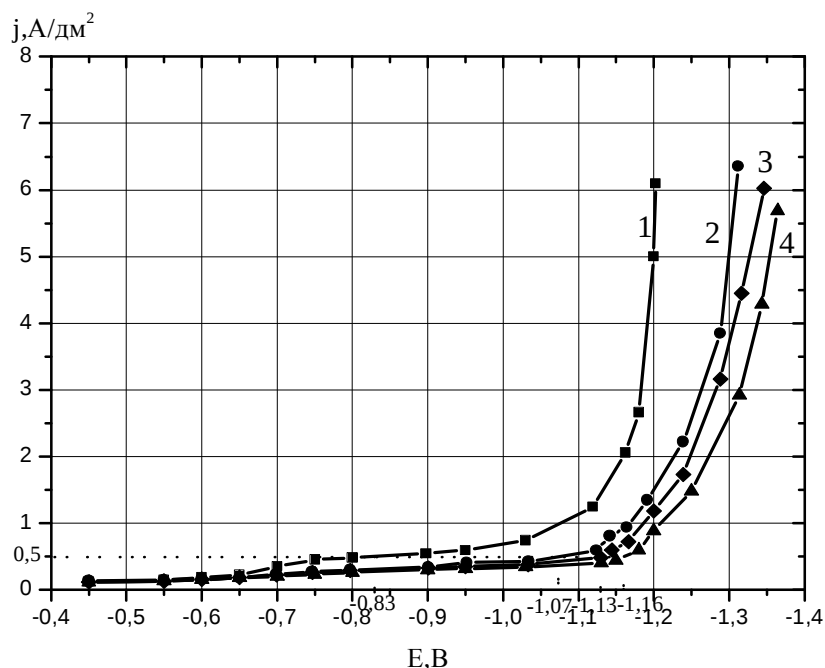


Fig. 1. Dependence cathode polarization by varying the concentration of the electrolyte in the aqueous solution of UFD particles of nickel while stirring with the frequency (f) 44,2 turn/s: 1 - no UFD; UFD with 2 - 2 g/l; 3 - 10 g/l; 4 - 15 g/l.

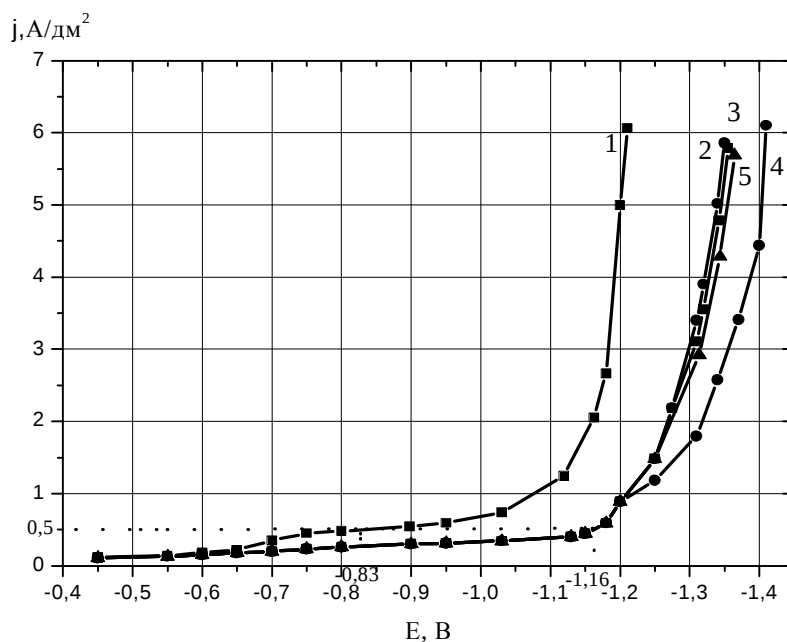


Fig. 2. Influence of intensity stirring on the cathodic polarization of the deposition nickel in the presence of UFD particles (15 g/l): 1 - no UDA; 2 - no stirring; 3 - $f = 35,2$ turn/s; 4 - $f = 42,3$ turn/s; 5 - $f = 44,2$ turn/s.

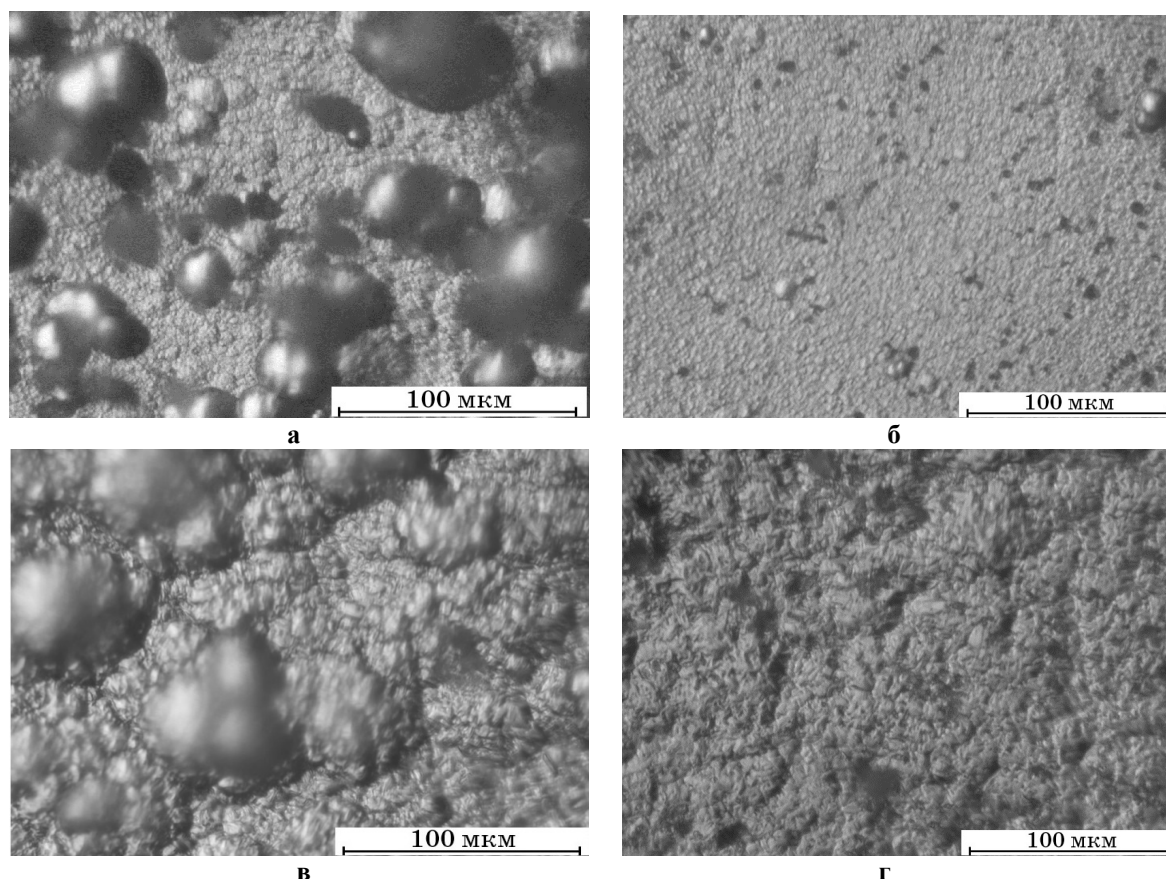


Fig. 3. Morphology surface of coatings composite nickel electrolytic: a, b - $j=100 \text{ A/m}^2$, $n(\text{UFD})=2 \text{ g/l}$; c, d - $j=300 \text{ A/m}^2$, $n(\text{UFD})=15 \text{ g/l}$; a, c - no stirring of the electrolyte solution; b, d - stirring the electrolyte solution.

ядро діаметром близько 4 нм із класичного кубічного алмазу і вуглецеву оболонку навколо ядра із перехідних рентгеноаморфних структур вуглецю товщиною $0,4 \div 1,0 \text{ нм}$. Частинки УДА володіють сильними адсорбційними властивостями, достатньо високою седиментаційною стійкістю у водному розчині [5]. Переміщення частинок УДА у водному розчині електроліту у вигляді наноагрегатів і, можливо, невеликої кількості індивідуальних частинок до катоду носить складний характер. Кожна частинка УДА (у агрегаті чи в індивідуальному стані) має багатшарову сольватну оболонку, яка частково витіснена іонами електроліту за рахунок електростатичних і адсорбційних сил. Адсорбційна взаємодія частинок УДА з іонами металу також частково обумовлена утворенням водневих зв'язків з кисневмісними функціональними групами, якими насичений поверхневий шар вуглеродної оболонки частинок УДА [5]. Таким чином, до катоду рухається за сумарним зарядом електропозитивний заряджений складний агрегат розміром від 10 до 100 – 800 нм. При проходженні подвійного електричного шару іони нікелю відновлюються, формуючи кристалічну решітку нікелевого покриття, багатоатомний шар якого охоплює частинки УДА.

На рис. 1 і 2 представлені поляризаційні залежності нікелю при зміні концентрації частинок УДА в розчині електроліту і частоти його перемішування.

Аналіз поляризаційних залежностей показує, що присутність дисперсних частинок призводить до

збільшення поляризації (рис. 1 залежності 2-4, рис. 2 залежності 2-5) в порівнянні з розчином електроліту без УДА (рис. 1, 2 залежність 1) у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій частинок УДА.

Так, при концентрації частинок УДА 2 г/л у водному розчині електроліту зміщення катодного потенціалу у електронегативну область складає 100 мВ при катодній густині струму 1 A/дм^2 ; зі збільшенням концентрації частинок УДА до 10 г/л зміщення потенціалу – 120 мВ, до 15 г/л – 150 мВ, що говорить про збільшення опору переносу заряду, тобто про більш нерівноважні умови електрокристалізації композиційного покриття.

Результати досліджень [6-10], показали, що найбільший вміст частинок наноалмазу відмічений в зразках, електроосаджених при катодній густині струму 300 A/м^2 з добавкою частинок УДА концентрацією 15 г/л із застосуванням механічного перемішування водного розчину електроліту у процесі електроосадження. У цих зразках також спостерігається більш однорідний по поверхні розподіл частинок наноалмазу, проте їх кількісний вміст не перевищує 0,14 ат.%, але спостерігаються окремі ділянки, які збагачені до 0,31 ат. % наночастинок.

Зміщення катодного потенціалу в електронегативну область із збільшенням концентрації частинок дисперсної фази у водному розчині електроліту і, відповідно, їх вмісту в покритті змінює морфологію поверхні композиційних електролітичних покриттів –

Table

The dependence of the properties mechanical of the coatings composite nickel electrolytic of regimes deposition UFD and concentration in the solution aqueous electrolyte

j, A/m ²	механічне перемішування	C _{УДА} , г/л	H _ц , МПа	середній знос, мг/год
100	без перемішування	2	1800	2,2
		15	2500	1,6
	з перемішуванням	2	2100	2,0
		15	2700	1,5
300	без перемішування	2	2300	1,8
		15	3000	1,3
	з перемішуванням	2	2800	1,5
		15	3500	1,0

покриття формується більш дрібнозернистим, щільноупакованим (рис. 3), що визначило підвищення механічних характеристик композиційних покриттів (табл.).

При формуванні нікелевих покриттів, які містять частинки наноалмазів, при катодній густині струму 100 А/м² із збільшенням концентрації частинок УДА у водному розчині електроліту від 2 до 15 г/л мікротвердість покриттів зростає від 1800 МПа до 2700 МПа. Зростання густини струму від 100 до

300 А/м² приводить до збільшення мікротвердості покриттів нікель-УДА від 2700 МПа до 3500 МПа. Покриття нікелю, електроосаженні із стандартного сульфатного електроліту без добавки частинок УДА, за 5 годин зносу втрачає 10 % своєї маси, при додаванні у розчин електроліту УДА концентрацією 2 г/л – 6-8 %, концентрацією 15 г/л – 3 - 5 %.

Оскільки частинки УДА мають малі розміри, то достатньо щільний і рівномірний їх розподіл у покритті досягається при дуже малому вмісті (десятих долях атомних відсотків). При введенні частинок УДА у покриття підвищується їх мікротвердість і зносостійкість. Основною причиною цього є зменшення розмірів кристалітів металу покриття і щільний розподіл частинок УДА у покритті [10]. Цей висновок підтверджується поляризаційними залежностями, отриманими при дослідженні електролітів нікелювання у присутності частинок УДА (рис. 1 і 2).

Висновок

Збільшення концентрації наноалмазних частинок у водний розчин електроліту від 2 до 15 г/л викликає зсув катодного потенціалу в електронегативну область від 100 до 150 мВ, збільшення опору переносу заряду і формування більш дрібнокристалічних, щільноупакованих покриттів, що визначило підвищення у 2 рази мікротвердості і зносостійкості металевих покриттів.

Заблудовський В.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;
Титаренко В.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики.

- [1] V.Ju. Dolmatov, G.K. Burkat, Sverhtverdy materialy. 1, 84 (2000).
- [2] V.Ju. Dolmatov, Ul'tradispersnye almazy detonacionnogo sinteza (SPBGPU, S.-Peterburg, 2003).
- [3] He Xiangzhu, Wang Yongxiu, Sun Xin, Huang Liyong, Nanosci. Nanotechnol. Lett. 4(1), 48 (2012).
- [4] G.K. Burkat, V.Ju. Dolmatov, Fizika tverdogo tela 46(4), 685 (2004).
- [5] G.K. Burkat, V.Ju. Dolmatov, E. Osawa, E.A. Orlova, Sverhtverdy materialy 2, 43 (2010).
- [6] V.V. Dudkina, Fizika i himija tverdogo tila 14(3), 644 (2013).
- [7] V.O. Zabudovskij, V.V. Dudkina, E.P. Shtapenko, Nauka ta progres transportu. Visnik Dnipropetrovs'kogo nacional'nogo universitetu imeni akademika V. Lazarjana 47(5), 70 (2013).
- [8] Pat. 87842, Ukraïna, S25D15/00 Sposib otrimannja nikel'evih gal'vanichnih pokr'it'iv, modifikovanih nanoalmazami / V.O. Zabudovskij, E.P. Shtapenko, V.V. Dudkina, O.S. Tereshhenko;zajavnik i patentovlasnik DNUZT. – № заявki u 2013 09097, S25D5/20 vid 21.11.2013; opubl. 25.02.2014, bjul. № 4.
- [9] Pat. 88647, Ukraïna, S25D15/00 Sposib otrimannja metal'evih pokr'it'iv, modifikovanih nanoalmazami / V.O. Zabudovskij, E.P. Shtapenko, V.V. Dudkina, O.V. Zrazhevs'kij; zajavnik i patentovlasnik DNUZT. – № заявki u 2013 12234, S25D 15/00 vid 18.12.2013; opubl. 25.03.2014, bjul. № 6.
- [10] V.V. Dudkina, V.A. Zabudovskij, Je.F. Shtapenko, Metallofizika i novejshe tehnologii 37(5), 713 (2015).

V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko

The Electrodeposition of Nickel Coatings, Modified Ultrafine Diamonds

Dnepropetrovsk national university of railway transport, e-mail: dudkina2@ukr.net,

The polarization analysis of nickel when the concentration of ultrafine particles of diamond (UFD) in the electrolyte solution and its frequency mixing. It was found that the addition of nanodiamond particles in an aqueous electrolyte solution causes a shift reduction potential nickel electronegative region, increase resistance to charge transfer and the formation of a fine-grained, close-packed surfaces that determined the increase of microhardness and wear resistance of the metal coating.

Keywords: composition electrodeposits, ultrafine particles of diamond, polarization depending, structure, mechanical properties.