

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182;621.357.7

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ОКСИД ГРАФЕНА

© 2023 г. В. Н. Целуйкин^а, *, А. С. Джумиева^а, Д. В. Тихонов^а, А. А. Стрилец^а, А. И. Трибис^а

^аЭнгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
“Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.”,
пл. Свободы, 17, Саратовская обл., Энгельс, 413100 Россия

*e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 23.02.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

В импульсном режиме электролиза из сульфатно-хлоридного электролита получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ). Исследована микроструктура данных КЭП методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что микротвердость КЭП никель–ОГ возрастает приблизительно в 1.40 раза по сравнению с чистым никелем. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение композиционных покрытий никель–ОГ в 0.5 М H_2SO_4 . На основании испытаний в 3% растворе NaCl выявлено, что при включении частиц ОГ в состав электролитических осадков никеля их коррозионная стойкость увеличивается в 1.50 раза.

DOI: 10.31857/S0044185623700341, EDN: SFGMIX

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с различными дисперсными частицами из электролитов-суспензий [1–3]. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства гальванических осадков (износостойкость, твердость, коррозионную стойкость и др.). Поэтому КЭП находят применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых композиционных покрытий является важной научно-технической задачей. Среди КЭП нашли широкое применение покрытия на основе никеля [4–17] и его сплавов [18–23]. Это связано со способностью никеля формировать электролитические осадки с различными дисперсными частицами, обладающие хорошей адгезией к металлической основе и высокими функциональными свойствами [1].

Характеристики КЭП во многом определяются дисперсной фазой. В настоящее время значительное число исследований посвящено электроосаждению композиционных никелевых покрытий, модифицированных наноразмерными и наноструктурированными углеродными материалами: фуллерен C_{60} [4, 5], углеродные нанотрубки [8, 9], наноалмазы [10–12], карбиды [14–16] и др. Среди соединений углерода представляют интерес графит и его производные. Особенностью графита

является выраженная слоистая структура. Графитовый слой может выступать в качестве донора, реагируя с различными окислителями. Так, при взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами формируется оксид графена (ОГ), представляющий собой графеновые слои, химически связанные с кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, эпоксидными, карбонильными и др.) [22, 23].

Цель настоящей работы – получить в импульсном режиме электролиза КЭП никель–ОГ, исследовать их структуру, физико-механические и коррозионные свойства.

Преимущество нестационарного, в частности, импульсного электролиза заключается в большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения [14, 24]. Применение импульсного тока способствует увеличению содержания дисперсной фазы в металлической матрице и достижению равномерного ее распределения по толщине электрохимического осадка. Также, это позволяет управлять процессами зародышеобразования и роста кристаллов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия никель–ОГ наносили на стальную основу (сталь 45) из сульфатно-хлоридного электролита состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 220;

Таблица 1. Параметры процесса импульсного электроосаждения покрытий на основе никеля

$t_{\text{имп}}, \text{с}$	$t_{\text{п}}, \text{с}$	Q	$F, \text{Гц}$	$\eta, \%$
1	0.1	1.1	0.91	90.9

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40; CH_3COONa 30; оксид графена 10. Процесс осаждения проводили при температуре 45°C с постоянным перемешиванием электролита. Электрохимические осадки чистого никеля получали из приведенного выше раствора без дисперсной фазы ОГ.

Исследовалось осаждение покрытий в импульсном режиме электролиза при плотностях катодного тока $7\text{--}10 \text{ А/дм}^2$. Соотношение периодов импульса ($t_{\text{имп}}$) и паузы ($t_{\text{п}}$) составляло $1 : 0.1 \text{ с}$.

Основные параметры импульсного электроосаждения, включающие скажность Q , частоту импульсов F и рабочий цикл η (табл. 1) рассчитывались по следующим соотношениям:

$$Q = \frac{t_{\text{имп}} + t_{\text{п}}}{t_{\text{имп}}},$$

$$F = \frac{1}{t_{\text{имп}} + t_{\text{п}}},$$

$$\eta = \frac{t_{\text{имп}}}{t_{\text{имп}} + t_{\text{п}}} \times 100\%.$$

Электрохимические измерения выполняли на импульсном потенциостате Р-30J (Элинс, Россия). Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по стандартному водородному электроду (с. в. э.).

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита GB/T 3518-95 (Китай) при сообщении емкости 700 А ч/кг . Электролитом служила $83\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ (о. с. ч.) [22].

Удельную площадь поверхности оксида графена определяли методом Brunauer-Emmett-Teller (BET) с использованием анализатора NOVA 2000e (Quantachrome Instruments, США).

Структурные исследования осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализатором EXplorer (Aspex, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария).

Микротвердость осадков по Виккерсу (HV) измерялась с помощью прибора ПМТ – 3 (ЛОМО, Россия). В исследуемые электролитические осадки статически вдавливалась четырехгранная алмазная пирамида под нагрузкой 50 г . Расстояние

между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. Расчет HV проводился по данным семи параллельных опытов.

Коррозионно-электрохимическое поведение никелевых покрытий исследовали потенциодинамическим методом в 0.5 М растворе H_2SO_4 (скорость развертки потенциала $V_p = 8 \text{ мВ/с}$). Коррозионные испытания никелевых покрытий проводились путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала $V_p = 10 \text{ мВ/с}$. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости покрытий судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С никелем электрохимически могут легко соосаждаться дисперсные частицы разной природы, но их применение дает различный эффект [1–3]. Введение дисперсии оксида графена в состав сульфатно-хлоридного электролита никелирования оказывает заметное влияние на кинетику электродных процессов. На E, t – кривых наблюдается смещение потенциалов в сторону положительных значений при переходе от никеля без дисперсной фазы к КЭП никель–ОГ (рис. 1). Следовательно, катодный процесс в присутствии частиц оксида графена протекает с деполяризацией. Одновременно имеет место некоторое уменьшение скачков потенциала на кривых, полученных при осаждении композиционного покрытия.

Исследование оксида графена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило установить, что он обладает слоистой структурой с развитой поверхностью [22]. Удельная площадь поверхности ОГ, определенная по методу Brunauer-Emmett-Teller (BET), составляет $46.78 \text{ м}^2/\text{г}$. На оксиде графена может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду, вероятно, осуществляется не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил. Адсорбированные ионы, предположительно, могут участвовать в “мостиковом” связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицами ОГ и катодом, усиливая адгезию. Заращивание металла катода обусловлено силами адсорбции дисперсной фазы к его поверхности. Предполагается [1, 2], что адсорбция осуществляется поэтапно. Первоначально наблюдается “слабая” адсорбция между катодом и закрепившимися на нем дисперсными частицами. Слабая адсорбция имеет физическую

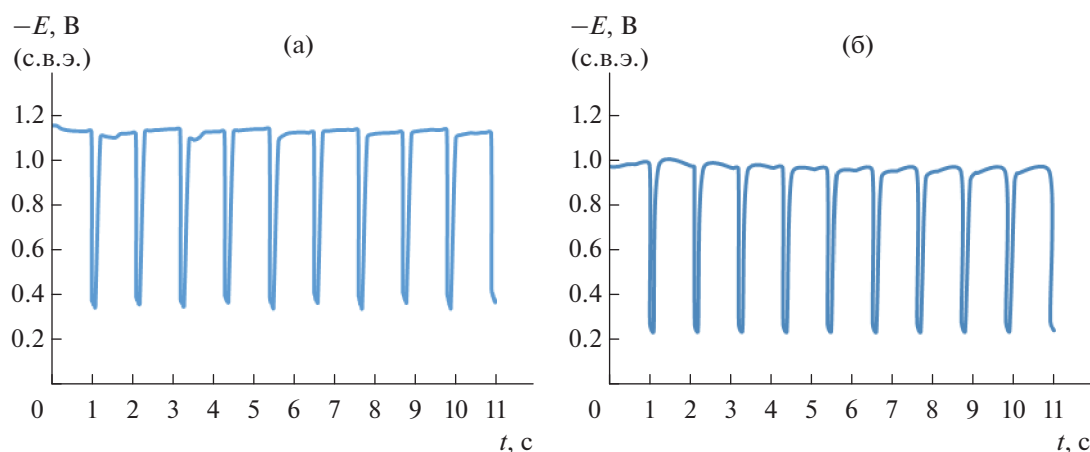


Рис. 1. E, t — кривые электроосаждения никеля (а) и КЭП никель—ОГ (б) при катодной плотности тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$.

природу. Частицы на электродной поверхности покрыты адсорбированными ионами металла. “Сильная” адсорбция является необратимой и специфической. Частицы дисперсной фазы теряют ионную и сольватную оболочки, прочно закрепляясь на поверхности растущего осадка. Сильная адсорбция имеет электрохимическую природу, поскольку на данной стадии разряжаются ионы металла, адсорбированные на поверхности дисперсной фазы.

По результатам исследования образца покрытия никель—ОГ методом РФА (рис. 2) выявлены пики, соответствующие фазам никеля и углерода, что является следствием включения частиц оксида графена в металлическую матрицу. Данный вывод подтверждается анализом СЭМ—изображений (рис. 3), на которых отчетливо видно, что при переходе от никелевого осадка, не содержащего дисперсной фазы, к КЭП никель—ОГ меняется микротопография поверхности. Структура чистого никеля близка к рентгеноаморфной (рис. 3а), тогда как композиционное покрытие обладает упорядоченной “сотовой” структурой (рис. 3б). Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности. В результате формируются плотные и равномерные осадки КЭП никель—ОГ.

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. С ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никелевых покрытий (табл. 2). Вероятно, это обусловлено включением в их состав водорода и гидроксидов, что приводит к деформированию и сжатию кристаллов. Как отмечалось выше,

включение дисперсной фазы оксида графена в никелевые осадки приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий (рис. 3). Потому имеет место рост микротвердости приблизительно в 1.40 раза при переходе от чистых никелевых осадков к КЭП никель—ОГ (табл. 2) в изученном интервале плотностей тока.

Другим важным эксплуатационным свойством электролитических осадков является коррозионная стойкость. Потенциодинамическим методом в 0.5 М растворе H_2SO_4 было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение никелевых осадков. Из анодных потенциодинамических кривых (ПДК) никеля и КЭП никель—ОГ (рис. 4) следует, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной мере обусловлено свойствами металлической матри-

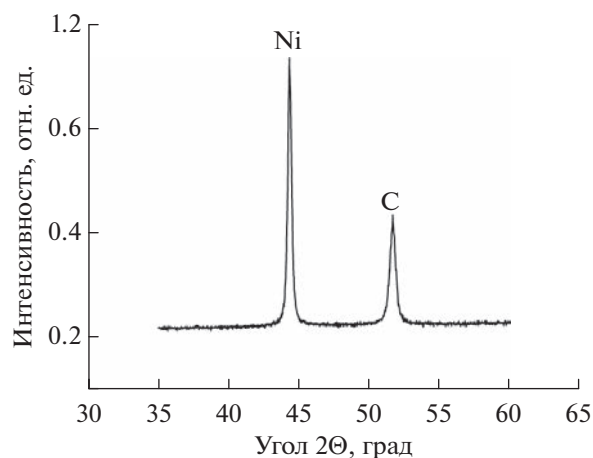


Рис. 2. Рентгенограмма КЭП никель—ОГ, полученного при катодной плотности тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$.

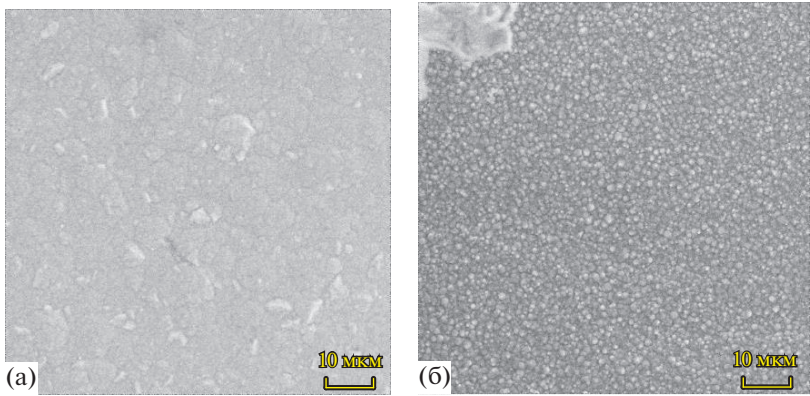


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б), полученных при катодной плотности тока $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$. Увеличение $\times 2500$.

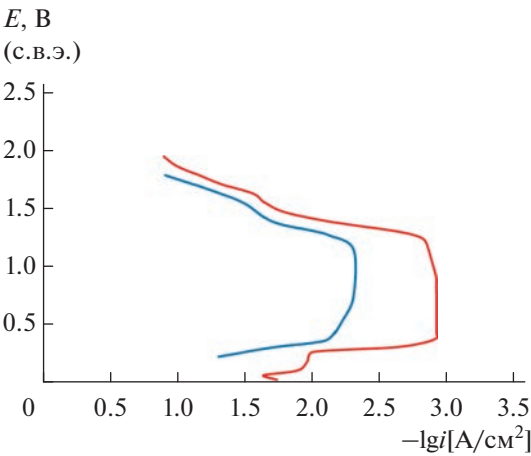


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель–ОГ (2) в 0.5 М H_2SO_4 (покрытия получены при катодной плотности тока $i_k = 8 \text{ А/дм}^2$).

Таблица 2. Микротвердость HV_{50} , МПа покрытий на основе никеля

Катодная плотность тока i_k , А/дм ²	HV_{50} , МПа	
	никель	никель–ОГ
7	1100	1528
8	1124	1573
9	1220	1695
10	1465	2028

Таблица 3. Ширина области потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$, В покрытий на основе никеля

Катодная плотность тока i_k , А/дм ²	$E_{\text{п}}$, В	
	никель	никель–ОГ
7	0.37	0.55
8	0.40	0.60
9	0.43	0.64
10	0.45	0.69

цы, поэтому потенциалы начала пассивации чистого никеля и КЭП никель–ОГ близки. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП никель–ОГ является уширение пассивной области, в то время как для никелевого покрытия без дисперсной фазы она менее выражена. В дальней анодной области потенциалов частицы ОГ в объеме никелевой матрицы также оказывают влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий различаются). На основании потенциодинамических исследований в 0.5 М растворе H_2SO_4 следовало ожидать, что стойкость к коррозии КЭП никель–ОГ будет выше, чем у чистого никеля.

Коррозионные испытания в 3% растворе NaCl показали, что область потенциалов пассивного состояния композиционных покрытий никель–ОГ превышает значения данной величины для никелевых осадков без дисперсной фазы в 1.50 раза (табл. 3). Влияние оксида графена на коррозионную стойкость никеля может быть обусловлено несколькими факторами. Из сульфатно-хлоридных электролитов никелирования формируются матовые пористые покрытия [1]. Включение в металлическую матрицу частиц ОГ приводит к перекрытию пор. Кроме того, изученные КЭП имеют упорядоченную мелкокристаллическую структуру, в отличие от чистого никеля (рис. 4), что способствует равномерному распределению коррозионного тока по их поверхности. 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 [7]. 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. Перечислен-

ные факторы в совокупности обеспечивают возрастание коррозионной стойкости композиционных покрытий по сравнению с никелевыми осадками, не содержащими оксида графена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что в импульсном режиме электролиза из сульфатно-хлоридного электролита никелирования, содержащего дисперсию многослойного оксида графена, формируются композиционные покрытия. Включение ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на физико-механические и коррозионные свойства изученных КЭП. Модифицирование электрохимического никеля дисперсной фазой ОГ приводит к росту микротвердости покрытий приблизительно в 1.40 раза и уменьшению скорости их коррозии в 1.50 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Целуйкин В.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35.
2. Walsh F.C., Wang S., Zhou N. // Current Opinion in Electrochemistry. 2020. V. 20. P. 8–19.
3. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 4–38.
4. Целуйкин В.Н., Чубенко И.С., Гунькин И.Ф., Панк-
стьянов А.Ю. // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 326–327.
5. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 4. С. 418–420.
6. Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 2. С. 38–43.
7. Целуйкин В.Н., Василенко Е.А. // Журн. приклад-
ной химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1920–1922.
8. Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H.,
Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A. // Electro-
chimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
9. Jyothender K.S., Gupta A., Srivastava Ch. // Material-
ia. 2020. V. 9. P. 100617.
10. Винокуров Е.Г., Орлова Л.А., Степко А.А., Бондарь В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 390–393.
11. Chayauski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V., Rusalsky D.P.,
Visniakov N., Cernasejus O. // Applied Surface Science. 2018. V. 446. P. 18–26.
12. Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D., Kasach A.,
Ryl J., Repo E., Vuorinen E. // Surface & Coatings
Technology. 2019. V. 380. 125063.
13. Lanzutti A., Lekka M., de Leitenburg C., Fedrizzi L. // Tribology International. 2019. V. 132. P. 50–61.
14. Pinate S., Leisner P., Zanella C. // J. Electrochemical
Society. 2019. V. 166. № 15. P. D804–D809.
15. Pinate S., Nefzi N., Zanella C. // J. Electrochemical So-
ciety. 2021. V. 168. 062509.
16. Huang P., Hou K., Hong J., Lin M., Wang G. // Wear. 2021. V. 477. 203772.
17. Целуйкин В.Н., Закирова С.М., Мостовой А.С., Яко-
влев А.В., Джумиева А.С. // Физикохимия поверх-
ности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2.
С. 203–206.
18. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. // Физикохимия по-
верхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6.
С. 650–653.
19. Torabinejad V., Aliofkhaezrai M., Assareh S., Allahyar-
zadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A. // J. Alloys and
Compounds. 2017. V. 691. P. 841–859.
20. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. // Физикохимия по-
верхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3.
С. 293–296.
21. Rekha M.Y., Srivastava C. // Metallurgical and Materi-
als Transactions A. 2019. V. 50. № 12. P. 5896–5913.
22. Целуйкин В.Н., Джумиева А.С., Яковлев А.В., Мо-
стовой А.С. // Физикохимия поверхности и защита
материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 660–664.
23. Zhang H., Zhang N., Fang F. // Ultrasonics –
Sonochemistry. 2020. V. 62. 104858.
24. Tseluikin V.N., Zhang L. // Coatings. 2022. V. 12. 907.