

Р. Е. Фомина, Г. Г. Мингазова, С. В. Водопьянова,
В. Ш. Хайбиева, Р. С. Сайфуллин

НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ С ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Ключевые слова: КЭП с матрицей из никеля, аммиачный электролит никелирования, дисперсная фаза, сажа, микротвердость, адгезия.

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с матрицами из никеля, содержащие частицы углеродной фазы. Исследовано влияние концентрации частиц дисперсной фазы на составы КЭП, а также изучен характер адгезии частиц к поверхности никелевого покрытия. Обнаружено, что в присутствии дисперсной фазы выход никеля по току падает. Углерод технический оказывает влияние на морфологию никелевых покрытий и их микротвердость.

Keywords: CEC with a matrix of Nickel, ammonia electrolyte Nickel plating, dispersed phase, black soot, microhardness, adhesion.

The electrochemical composition coating (ECC) with matrices of Nickel-containing particles of carbonic phase. The influence of concentration of a disperse phase compositions of the ECC, as well as examine the nature of particles adhesion to the surface Nickel coating. Found that in the presence of dispersed phase Nickel output current falls. Technical carbon has an impact on the morphology of the Nickel coatings and their microhardness.

Введение

Важное значение в гальванотехнике имеет разработка новых видов покрытий, обладающих повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью и другими эксплуатационными свойствами. Износ конструктивных сплавов является главным фактором снижения надежности и срока службы деталей. Износ деталей машин при трении приводит к большим затратам на ремонт, изготовлению запасных деталей, простоям оборудования во время ремонта. В связи с этим созданию материалов, обладающих высокой износ- и коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения, уделяется большое внимание.

Получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих такими свойствами, является одним из направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных видов и размеров. Включаясь в покрытия, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные) [6]. Известно [1,2], что на процесс образования КЭП влияет много факторов, одним из которых является природа дисперсной фазы. Перспективным дисперсным материалом могут стать углеродные частицы, обладающие уникальными свойствами, такими как стойкость к высоким температурам, высокая электропроводимость и химическая стойкость практически к любым агрессивным водным растворам. Как известно из литературных данных [3], благодаря этим свойствам углерод применяется в различных отраслях промышленности, в том числе, как твердый смазочный материал в антифрикционных покрытиях, которые значительно снижают износ и повышают надежность работы узлов и механизмов. Высокие

смазочные свойства углерода объясняются его слоистой структурой. Параллельные слои связаны более слабыми межмолекулярными Ван-дер-Ваальсовыми силами, поэтому графит мягок и легко расслаивается.

Целью данной работы является исследование процесса электроосаждения никеля в присутствии углеродной фазы.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Исследования проводили с использованием аммонийного электролита никелирования следующего состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 80 – 150; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2,5 – 4,5; NH_4Cl – 3,25 – 6. Режим электролиза: pH=4,5-6,4; $t=25-30$ °C; катодная плотность тока = 2 А/дм²; постоянное перемешивание магнитной мешалкой с частотой вращения 60 об/мин. В качестве дисперсной фазы для модифицирования электролита выступал углерод технический (сажа) – порошок, имеющий черный цвет, в состав которой входят (вес в %): углерод 89-99; водород 0,3-0,5; кислород 0,1 -10; сера 0,1-1,1; минеральные вещества до 0,5; размер частиц 8 – 40 нм. Для лучшего смачивания частиц углерода их поверхность обрабатывали этиловым спиртом, смешивали с электролитом, тщательно перемешивали. Измерение pH в объеме электролита и суспензий производилось с помощью прибора pH-метра в течение 4 минут до стабилизации показаний. Покрытия, предназначенные для анализа, получали из электролита, модифицированного ДФ. Концентрация частиц в электролите составляла от 3,0 до 25 г/л. Покрытия наносили на стальные пластины площадью 8см², подготовленные известными методами [4]. В качестве анодов служили никелевые пластины. Толщина покрытий составляла 20 мкм. Выход никеля по току измеряли кулонометрически по методике [4]. Количество включений дисперсной фазы в покрытиях определяли косвенным методом [5].

Адгезию частиц дисперсной фазы проводили следующим образом: образцы, со свежесажженным покрытием никеля (толщиной 5 мкм) из раствора без добавок, располагали горизонтально в электролите с ДФ на 5 минут в отсутствии тока. Выбраны два вида подложек: стальная и медная. Оценку количества прилипших частиц к покрытию проводили на микроскопе. Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 в соответствии с ГОСТом 9.450-76. Морфологию поверхности никелевых покрытий изучали с помощью микроскопа АЛЬТАМИ МЕТ-15.

Результаты экспериментов и их обсуждение

С целью создания условий смачивания поверхности частиц сажи электролитом никелирования их обработку проводили 10% раствором соляной кислоты. Смачивание частиц углерода при использовании данного раствора произошло частично, часть порошка оставалась на его поверхности. Для создания равномерного распределения дисперсной фазы в электролите частицы сажи обрабатывали этиловым спиртом. При этом дисперсная фаза введенная в электролит не меняла значения его pH.

Для исследования влияния углеродной фазы на электроосаждение никеля были определены оптимальные условия получения КЭП Ni-C и адгезия частиц к поверхности никелевого покрытия. Для этого был изучен выход по току (Вт) никеля. Он был определен для следующих значений катодных плотностей тока (i_k): 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; (А/дм²). Данные опытов представлены на рисунке 1.

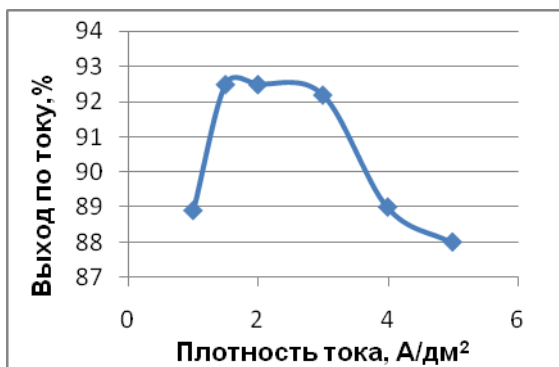


Рис. 1 - Зависимость выхода по току никеля от плотности тока

Из рисунка 1 видно, что при плотности тока 2 А/дм² выход по току максимален и составляет 92,5%. При данной плотности тока образуются качественные покрытия однородные по цвету без дендритов. При плотностях тока ниже и выше 2 А/дм² выход по току никеля падает. В дальнейшем исследования по образованию КЭП из данного электролита проводили при плотности тока 2 А/дм², т.к. этому соответствует максимальный выход никеля по току и качественные никелевые покрытия.

При плотности тока 2 А/дм² было изучено влияние концентрации частиц дисперсной фазы на составы КЭП (Рис. 2). Составы КЭП Ni-C (углерод технический) определяли косвенным методом. Условия получения покрытий: $i_k = 2$ А/дм², $t = 20$

мкм, $\tau = 50$ мин. Концентрация ДФ – углерода технического, г/л: 3; 5; 15; 25.

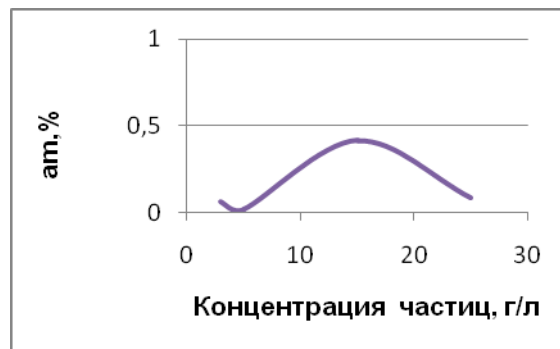


Рис. 2 - Составы КЭП Ni-C (углерод технический) в зависимости от их концентрации

Из рисунка 2 следует, что в широком диапазоне концентраций величина a_m составляет от 0,1 до 0,4 масс.%. При концентрации 15 г/л содержание включений сажи в покрытие составляет 0,4 масс. %. При концентрации ДФ 3 г/л покрытия получились некачественными, темно-серого цвета, осаждение сажи произошло только по краям подложки, по центру покрытия шла светлая полоса. При последующем увеличении концентрации покрытия получают качественными без дендритов, серого цвета с шероховатой поверхностью. Частицы ложатся на поверхность равномерно, поверхность получается более плотной.

Включение частиц углерода технического незначительно во всём диапазоне изученных концентраций. В связи с этим, изучали влияние характера адгезии частиц углеродной фазы к поверхности никелевого покрытия. Анализ покрытий под микроскопом показал, что частицы сажи в отсутствие тока практически не прилипают к поверхности никелевого осадка, осажденного на стальной образец. В случае же медной подложки адгезия частиц произошла, но незначительно, в микроскопе рассмотрено лишь малое количество частиц, неравномерно разбросанных по поверхности покрытия. Это, вероятно, обусловлено тем, что сажа не имеет достаточной силы электростатического взаимодействия, которая и обеспечивает зарастание частиц уже на начальных стадиях формирования КЭП.

При введении в электролит частиц углерода технического выход по току никеля падает. Причем, чем больше концентрация дисперсной фазы, тем ниже выход по току никеля, так при 25 г/л выход по току составляет 85,5%, тогда как у чистого никеля – 92,5%. Можно сделать вывод о том, что частицы сажи влияют на механизм электровосстановления никеля, то есть его восстановление идет по диффузионному ограничению.

Морфология покрытий никеля и КЭП на его основе в зависимости от содержания углерода в покрытиях (от 0,1 до 0,4 масс. %) приведена на рис. 3, 4.



Рис. 3 - Микрофотография поверхности никелевого покрытия

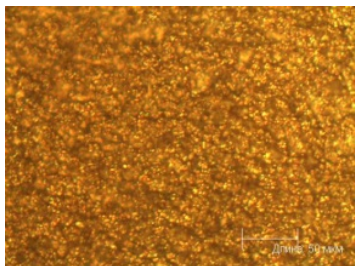


Рис. 4 - Микрофотография поверхности никелевого покрытия, полученного из электролита-суспензии при концентрации технического углерода 15 г/л

При переходе от контрольного образца (рис.3) к композиционному покрытию никель – углерод технический морфология поверхности осадков изменяется (рис 4). Никелевое покрытие имеет столбчатую структуру. Введение в раствор частиц углеродной фазы привело к тому, что покрытия стали обладать высокодисперсной «зернистой» структурой, содержащей дефекты в виде пор с включениями частиц сажи. При концентрации 15 г/л ДФ структура покрытия становится наиболее высокодисперсной, что и приводит к незначительному увеличению микротвердости при данной концентрации.

Зависимость микротвердости никелевых покрытий от концентраций углерода представлена в таблице.

Как видно из таблицы, микротвердость контрольного никелевого покрытия выше, чем микротвердость КЭП Ni-углерод технический при концентрациях 3; 5 г/л. Повышение концентрации ДФ в электролите до 15 г/л приводит к незначительному увеличению микротвердости покрытия до 2046 МПа. Значение микротвердости контрольного образца – 1953 МПа. Из чего следует сделать вывод, что

произошло незначительное увеличение микротвердости до 5%.

Таблица 1 - Микротвердость Ni-КЭП в зависимости от концентрации частиц углерода технического

Концентрация частиц ДФ в электролите-суспензии, г/л	Микротвердость, МПа
0	1953
3	1750
5	1500
15	2046

Выводы

1. Получены КЭП Ni – углерод технический. Содержание частиц в никелевом покрытии составляет 0,1 – 0,4% при концентрациях их в электролите от 3 – 25 г/л
2. Технический углерод влияет на выход никеля по току. Выход по току в присутствии частиц падает с 92,5% до 85,5%
3. Дисперсная фаза влияет на морфологию никелевых покрытий и частицы сажи предотвращают образование крупнокристаллической столбчатой структуры покрытия.

Литература

- 1 Р.С. Сайфуллин, Композиционные покрытия и материалы. Химия, Москва, 1977. 272 с.
- 2 Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова, Вестник КГТУ, 12, 157-161 (2011)
- 3 М.Р. Тарасевич, Электрохимия углеродных материалов. Наука, Москва, 1984. 253 с.
- 4 А.И. Левин, А.В. Помосов, Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. Металлургия, Москва, 1979. 311с.
- 5 Р.С. Сайфуллин, Неорганические композиционные материалы. Химия, Москва, 1983. 304 с.
- 6 Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова, Р.С. Сайфуллин, Вестник КГТУ, 20 (2), 81-84 (2012)

© Р. Е. Фомина – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; Г. Г. Мингазова - канд. хим. наук, доц. той же кафедры mingazova_gg@mail.ru; С. В. Водопьянова - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; В. Ш. Хайбиева – магистр той же кафедры, 3_venerka_3@mail.ru; Р. С. Сайфуллин – д.т.н., профессор той же кафедры.