

УДК 651.357.7

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННОГО
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ
НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ-ОКСИД
АЛЮМИНИЯ

*Овчинникова К. В., Капашева Н. Х.,
Дегтярь Л. А., Жукова И. Ю.*

Донской государственный технический
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация

spu-58.3@donstu.ru

iyuzh@mail.ru

В работе представлены результаты исследования механизма электроосаждения композиционного электролитического покрытия (КЭП) с помощью методов хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии. Установлено, что скорость процесса электроосаждения КЭП Ni-Co-Al₂O₃ из хлоридного электролита (pH=3) в интервале температур 20–60⁰ С определяется стадией массопереноса.

Ключевые слова: композиционные электролитические покрытия, никель-кобальт-оксид алюминия, механизм электроосаждения.

Введение. В современном мире большое внимание уделяется созданию новых перспективных и прогрессивных технологий. Это способствует повышению производительности труда, качества продукции, сокращению материало- и энергозатрат, а также к снижению нагрузки на экологию. В гальванотехнике актуальным является разработка и получение функциональных покрытий, которые имеют новые свойства или улучшенные эксплуатационные. Таким свойствами могут быть: коррозионная устойчивость, твердость, износостойкость, паяемость и т.п. [1, 2].

В связи с этим рассматриваются, изучаются и разрабатываются технологические решения электрохимического нанесения композиционных электролитических покрытий (КЭП) с бором, фосфором, алмазом и другими добавками с целью замены прочных хромовых покрытий, технология нанесения которых экологически небезопасна [3–7].

Принцип создания КЭП заключается в совместном осаждении дисперсных частиц легирующих добавок и катионов металлов из электропроводящих растворов-суспензий. Именно легирующие дисперсные частицы, находясь в покрытии, придают ему особые эксплуатационные свойства.

Известно, что оксид алюминия, алмаз и фторопласт могут повысить износ- и коррозионную стойкость покрытий на основе сплава никеля. Научиться управлять свойствами КЭП за счет соосаждения дисперсных частиц легирующих добавок с никелем и/или различными сплавами на его основе является важной научно-технической задачей, решение которой приведет

UDC 651.357.7

STUDY OF ELECTRODEPOSITION
MECHANISM OF A COMPOSITION
ELECTROLYTIC COATING OF
NICKEL-COBALT-OXIDE ALUMINUM

*Ovchinnikova K. V., Kapasheva N. Kh.,
Degtyar L. A., Zhukova I. Yu.*

Don State Technical University, Rostov-on-Don,
Russian Federation

spu-58.3@donstu.ru

iyuzh@mail.ru

The paper presents the results of the study of electrodeposition mechanism of composite electrolytic coating (CEP) using the methods of chronopotentiometry and chronovoltammetry. It has been established that the rate of the composite electrolytic coating Ni-Co-Al₂O₃ electrodeposition process from chloride electrolyte (pH 3) in the temperature range of 20–60°C is determined by the mass transfer stage.

Keywords: composite electrolytic coatings, nickel-cobalt-oxide aluminum, electrodeposition mechanism

к управлению физико-механическими свойствами образующихся КЭП [8, 9]. Внесение таких легирующих добавок изменяет механизм образования гальванопокрытий типа КЭП. Механизм подобных гальванических процессов является сложным и зависит от влияния разных факторов на нанесение КЭП, которые трудно учесть теоретически. В связи с этим необходимо исследовать и развивать теоретические основы гальванических процессов осаждения и формирования КЭП в присутствии тонкодисперсных соединений легирующих добавок.

Известен сплав никель-кобальт, который, как конструкционный материал, имеет высокую микротвердость. Для улучшения его износостойкости было предложено в состав сплава на основе никеля вводить легирующую добавку — оксид алюминия для получения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия ($\text{Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$) [10]. Цель данной работы заключается в изучении механизма электроосаждения КЭП $\text{Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$.

Результаты и экспериментальные данные. Для исследований использовали термостатируемую ячейку ЯСЭ-2 ($V=100$ мл), химические реактивы фирмы «Aldrich» (чистота не менее 99%) и дистиллированную воду для приготовления хлоридных электролитов никелирования. Поляризационные измерения проводили при $t=20^\circ\text{C}$ и $t=60^\circ\text{C}$ (с погрешностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$) в потенциостатическом и потенциодинамическом режиме; скорость сканирования 1 мВ/с. Для исследований кинетики электроосаждения КЭП применяли хронопотенциометрический и хроновольтамперометрический методы.

Для изучения кинетики химических реакций, способствующих выделению на катоде КЭП $\text{Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$, использовали метод хронопотенциометрии. Данный электрохимический метод анализа, основанный на исследовании и дальнейшем изучении изменения во времени потенциала электрода в условиях контроля тока, позволяет получать и анализировать зависимости $j \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока (j) при разных температурах электролита. С целью исключения естественной конвекции электролита были выбраны значения j , когда переходное время составляло не более 40–60 с [11].

Представленные на рис. 1 зависимости величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от j при разных значениях температур показывают, что в пределах 20–60 $^\circ\text{C}$, температура электролита не влияет на процесс электроосаждения КЭП.

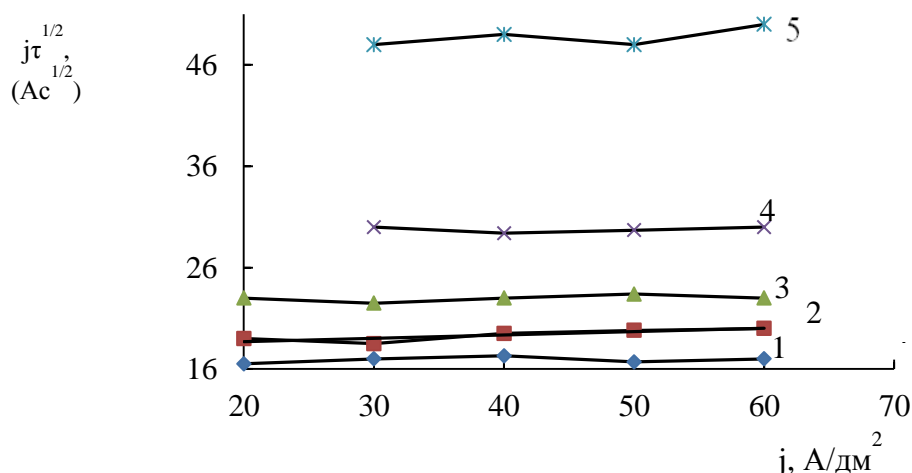


Рис. 1. Зависимость величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока в хлоридном электролите [10] с добавкой Al_2O_3 (20 г/л); $\text{pH}=3,0$, скорость перемешивания 80 об/мин; температура, $^\circ\text{C}$: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 60

Для процессов, где замедленной является стадия диффузии, скорость массопереноса пропорциональна $j \cdot \tau^{1/2}$. Представленная на рис. 2 зависимость произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от температуры электролита показывает, что в температурном интервале 20–50°C скорость массопереноса увеличивается в 3,2 раза, а в интервале 50–60°C — в 2,9 раза.

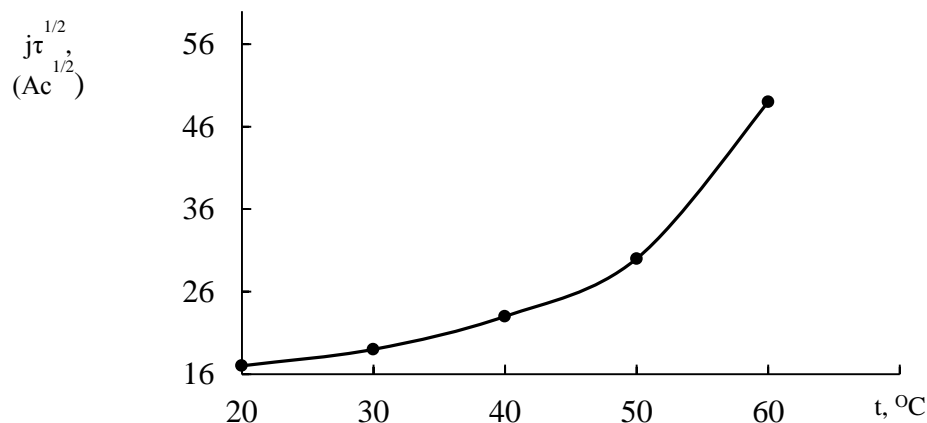


Рис. 2. Зависимость величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от температуры в хлоридном электролите [10] с добавкой Al_2O_3 (20 г/л); рН=3,0; скорость перемешивания 80 об/мин

Таким образом, подогрев электролита от 20 до 60°C ведет к суммарному росту скорости массопереноса более, чем в 9,3 раза, а, следовательно, для процесса электроосаждения КЭП стадия диффузии не является лимитирующей.

Значит, скорость электроосаждения КЭП $\text{Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$ ограничивается стадией массопереноса электроактивных частиц к поверхности катода из объема электролита. Проведенные исследования показывают неизменность механизма массопереноса как при 20°C, так и при нагревании электролита до 60°C, что подтверждается прямолинейностью зависимостей $j \cdot \tau^{1/2}$ от j при разных значениях температур (рис. 1).

С целью подтверждения природы замедленной стадии электрохимического процесса дополнительно в исследованиях был применен метод хроновольтамперометрии. Полученная зависимость $j_{\text{пр}} = f(v^{1/2})$, $j_{\text{пр}}$ от корня квадратного из скорости развертки потенциала ($v^{1/2}$) в интервале значений 1–80 мВ/с [11] имеет нелинейный характер и указывает на недиффузионную природу замедленной стадии изучаемого процесса (рис. 3).

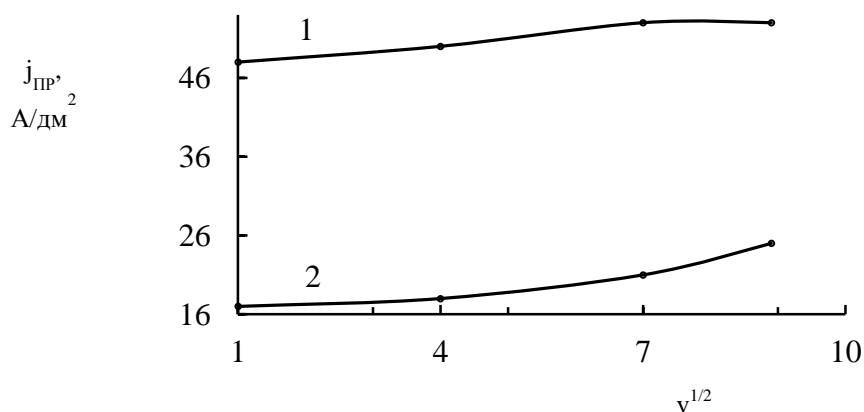


Рис. 3. Зависимость предельной плотности тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала в хлоридном электролите [10] с добавкой Al_2O_3 (20 г/л); рН=3,0; скорость перемешивания 80 об/мин; температура, °C: 1 — 20; 2 — 60

Также на недиффузионные затруднения процесса осаждения КЭП указывают нелинейные зависимости $j_{пр}$ от скорости перемешивания электролита (ω) в интервале 80–110 об/мин (рис. 4).

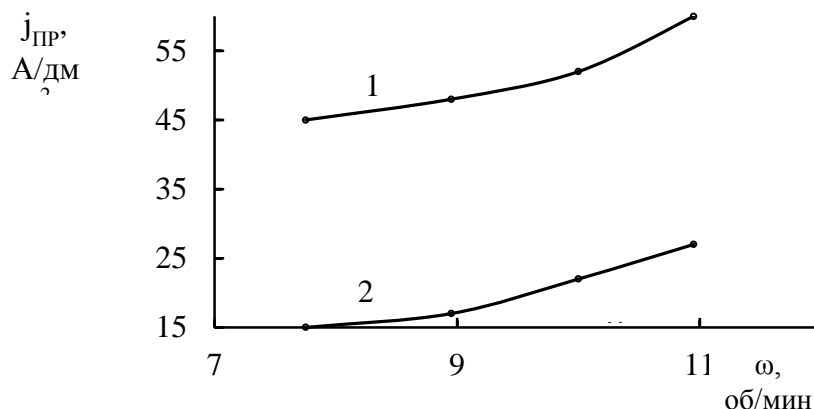


Рис. 4. Зависимость предельной плотности тока от скорости перемешивания (ω , об/мин) хлоридного электролита [10] с добавкой Al_2O_3 (20 г/л); рН=3,0; температура, °С: 1 — 20; 2 — 60

Недиффузионную природу предельных катодных плотностей тока подтверждают высокие температурные коэффициенты, составляющие 1,7% на градус для температурного интервала 20–50°C (рН электролита 3,0), и 6,9% на градус для температурного интервала 50–60°C для хлоридного электролита без добавления оксида алюминия. Для электролита с добавкой оксида алюминия в интервале температур 20–50°C — 3,0–3,7% на градус, а для интервала температур 50–60°C — 7,5% на градус.

Для предельного тока диффузии температурный коэффициент соответствует 1,6–1,9% на градус (для водородных ионов — 1,19% на градус) [12].

Таким образом, методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии установлено, что скорость процесса электроосаждения КЭП Ni-Co- Al_2O_3 при температурах от 20 до 60°C определяется стадией массопереноса, а не диффузией.

Вывод. Изучение кинетических закономерностей электроосаждения КЭП Ni-Co- Al_2O_3 в исследуемых условиях показало, что скорость процесса образования КЭП лимитируется стадией массопереноса.

Библиографический список

1. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхностей и защита материалов. — 2009. — Т. 45. — № 5. — С. 357–472.
2. Елинек, Т. В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2016–2017 годы / Т. В. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2018. — Т. 26, № 3. — С. 4–12.
3. Использование борсодержащих веществ для получения функциональных покрытий никель-бор различного назначения / В. В. Рогожин [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. — 2012. — № 4. — С.140–147.
4. Degtyar, L.A. Experience and Perspectives of Electrodeposition from Electrolytes-Colloids of Nickel Plating / L.A.Degtyar, I.Y. Zhukova, V.I. Mishurov // Materials Science Forum. — 2019. — Vol.945. — P. 682-687.

5. Гифту, П. Композиционные электрорлитические покрытия (КЭП) повышенной твердости на основе никеля. Матрицы, содержащие наночастицы SiC / П. Гифту, Е. А. Павлату, Н. Спирелис // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2001. — № 1. — С.17–22.

6. Мурзенко, К. В. Коррозионно- и износостойкость электролитического композиционного покрытия никель-кобальт-алмаз / К. В. Мурзенко, И. Ф. Бырылов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. — 2012. — № 5. — С.112–114.

7. Huang, T. W. Electrodeposition of Cobalt for Interconnect Application: Effect of Dimethylglyoxime / T.W. Huang, W.D. Lyons, Q. Sidesa / Journal of The Electrochemical Society. - 2016. — Vol.163. — № 13. — P.715–721.

8. Лукашев, Е. А. Исследование состава и кинетики осаждения алмазосодержащих композиционных электролитических покрытий на основе никеля / Е. А. Лукашев // Электрохимия. — 1994. — Т. 30, № 1. — С.93–97.

9. Huangz, M. L. Study on Co-Electrodeposition Mechanism of Au-30at.%Sn Eutectic in Non-Cyanide Bath by Electrochemical Methods // M. L. Huangz, F. F. Huang / Journal of The Electrochemical Society. 2017. — Vol. 164. — № 7. — P.445–450.

10. Мурзенко, К. В. Свойства композиционного электролитического покрытия никель-кобальт-оксид алюминия, осажденного из хлоридного электролита / К. В. Мурзенко, Ю. Д. Кудрявцев, В. И. Балакай // ЖПХ. — 2013. — Т. 86, вып. 10. — С.1640–1645.

11. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа. / З. Галюс. — Москва : Мир, 1974. — 552 с.

12. Справочник химика 21 века. Химия и химическая технология [Электронный ресурс] / Физические методы в органической химии. — Режим доступа : <https://chem21.info/index/> (дата обращения : 29.04.2019).