

УДК 544.654.2

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ Ni–ZrO₂ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Ю. Є. СКНАР, Н. В. АМІРУЛЛОЄВА, І. В. СКНАР, Ф. Й. ДАНИЛОВ

Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ

Досліджено колоїдно-хімічні властивості метилсульфонатного електроліту для електроосадження нанокompatитів Ni–ZrO₂. Виявлено більшу агрегативну тривкість дисперсної фази порівняно зі сульфатним електролітом, через що розмір агломератів діоксиду цирконію в розчині стає меншим. Встановлено підвищений масовий вміст інертної фази в покритті, одержаному із метилсульфонатного електроліту, а мікротвердість цих осадів вища, ніж покриттів, електроосаджених із сульфатного електроліту.

Ключові слова: метилсульфонатний електроліт, електроосадження, композит нікелю, наночастинки ZrO₂, мікротвердість.

Електролітичні композиційні матеріали використовують для підвищення надійності, корозійної тривкості та збільшення терміну функціонування деталей машин. Застосовуючи як неметалеву фазу оксиди, нітриди та карбіди металів, можна досягти необхідних фізико-механічних властивостей композиційних електрохімічних покриттів (КЕП). Найпоширеніші серед них – із нікелевою матрицею [1]. Особливої уваги заслуговують нанорозмірні порошки дисперсної фази, оскільки модифіковані ними нікелеві покриття володіють суттєво ліпшими експлуатаційними характеристиками [2–4]. Встановлено, що інкорпорація частинок ZrO₂ у нікелеву матрицю вплинула на структуру осадів, тому таким покриттям притаманні підвищені мікротвердість та зносотривкість і низький коефіцієнт тертя.

Суттєво ускладнює одержання композитів із нанорозмірними частинками схильність неметалевої фази до коагуляції. Тому важливо під час створення електролітів для електроосадження нанокompatитів вивчити колоїдно-хімічні властивості таких систем та розробити методи підвищення агрегативної тривкості дисперсної фази. Виявлено [7, 8] доцільність використання дисперсантів та поверхнево-активних речовин для запобігання коагуляції нерозчинних частинок в електроліті.

Природно, що колоїдно-хімічні властивості дисперсії, як і експлуатаційні характеристики електроосаджених з неї покриттів, залежать від типу електроліту. Водночас на практиці активно застосовують нові метилсульфонатні електроліти [9, 10], тому актуально встановити закономірності електроосадження композитів нікелю із метилсульфонатних електролітів із використанням як дисперсної фази наночастинок ZrO₂ вітчизняного виробництва.

Методика експерименту. Електроосаджували КЕП із метилсульфонатних та сульфатних електролітів, які містили (А): 1 mol/l Ni²⁺ + 0,7 H₃BO₃ + 0,3 NaCl та змінну концентрацію ZrO₂ з розміром частинок 31 nm. Анодним матеріалом служив нікель. Внаслідок високої концентрації компонентів електролі-

тів для електроосадження КЕП частинки діоксиду цирконію укрупнюються і для подрібнення агрегатів перед електролізом упродовж 30 min суспензію обробляли ультразвуком. Електроліз здійснювали за рН3, $T = 333$ К та примусового перемішування електроліту.

Склад композиційних покривів Ni-ZrO₂ встановлювали так. Наносили осад на платинову пластину і після визначення їх маси (m) розчиняли в розведеній сульфатній кислоті об'ємом V_1 . Вміст нікелю в одержаному розчині аналізували прямим комплексонометричним методом, використовуючи трилон Б та мурексид. Масу нікелю в композиційному покриві обчислювали за формулою

$$m_{\text{Ni}} = \frac{C \cdot V \cdot M}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (1)$$

де C – концентрація трилону Б; V – об'єм його розчину, витрачений на титрування, ml; M – молярна маса нікелю, g/mol; V_1 – об'єм розчину 50% сульфатної кислоти, ml; V_2 – об'єм аліквоти, ml. Вміст ZrO₂ (mass.%) визначали так:

$$\omega_{\text{ZrO}_2} = \frac{m - m_{\text{Ni}}}{m} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Дисперсійний аналіз суспензійних розчинів виконували методом седиментації в гравітаційному полі: вимірювали швидкість осідання частинок у рідкому середовищі і за нею розраховували розміри частинок.

Щоб отримати криву седиментації, застосовували пристрій з цифровою аналітичною вагою Vibra HT (Shinko denshi, Японія), за допомогою якої визначали зміну маси частинок ZrO₂, що осідали на горизонтальний скляний диск, розміщений у скляному циліндрі зі суспензією і підвішений до ваги на стрижні, співвісному з циліндром. Зміну маси диска з частинками фіксували автоматично в реальному часі. Обробляли експериментальні дані за відомим аналітичним методом.

Диференційну функцію розподілу в загальному вигляді описує рівняння

$$F = 4Q_m \frac{r_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3}, \quad (3)$$

де Q_m – стала, яка відповідає максимальній кількості порошку, що осів за нескінченно великий інтервал часу, h; r – радіус частинок, m; r_0 – стала:

$$r_0 = \sqrt{\frac{9\eta h}{2g(\rho - \rho_0)\tau_0}}, \quad (4)$$

де η – в'язкість середовища; ρ , ρ_0 – густини частинок і середовища; h – висота стовпа суспензії; τ_0 – половинний час седиментації.

Для знаходження параметрів Q_m та τ_0 рівняння седиментації записали у вигляді

$$\tau/m = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m, \quad (5)$$

яке у координатах τ/m – τ описує пряма лінія. Котангенс кута нахилу прямої до осі τ дорівнює сталій Q_m , а відрізок, який відсікається на осі ординат, τ_0/Q_m . Для визначення інтервалу розмірів частинок у суспензії розраховували мінімальний і максимальний їх радіуси:

$$r_{\text{min}} = r_0(0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}, \quad (6)$$

$$r_{\text{max}} = 3r_0. \quad (7)$$

Задавши значення цих радіусів в інтервалі $r_{\text{min}} - r_{\text{max}}$, за рівнянням (3) будували диференційну криву розподілу. Морфологію поверхні електролітичних осадів досліджували на електронному растровому мікроскопі РЕМ-106І. Мікротвер-

дість за Вікерсом визначали приладом ПМТ-3 за навантаження $P = 100$ g і товщини покриву 25 μm , використовуючи формулу [13]

$$H_{\mu} = \frac{1854 \cdot P}{l^2}, \quad (8)$$

де l – довжина діагоналі відбитка алмазної пірамідки, μm .

Електрокінетичний потенціал обчислювали за швидкістю електрофорезу:

$$\xi = \frac{U\eta}{\epsilon\epsilon_0 H}, \quad (9)$$

де U – швидкість руху частинок, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; η – коефіцієнт в'язкості середовища, $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ ($\eta = 0,001$ $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$); ϵ – його діелектрична проникність ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$); $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$; H – градієнт потенціалу електричного поля, $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$:

$$H = \frac{V}{d}, \quad (10)$$

де V – напруга, V ; d – відстань між електродами, m .

Результати та їх обговорення. Як відомо [14], склад і властивості композиційних матеріалів, одержаних електрохімічними методами, суттєво залежить від природи та колоїдно-хімічних характеристик електроліту, що містить дисперсну фазу. Тому важливо знати енергетичні та геометричні параметри порошку діоксиду цирконію в модельних розчинах з різними рН та іонним складом, який відповідає досліджуваним електролітам. Поверхня оксидів у водних розчинах вкриті групами $-\text{OH}$, які залежно від рН розчину дисоціюють за схемою



або



що призводить до виникнення відповідного заряду на поверхні оксидних частинок і утворення подвійного електричного шару (ПЕШ). Проте, солі у водному розчині можуть суттєво впливати на структуру ПЕШ. Оскільки метилсульфонатний та сульфатний електроліти відрізняються аніонним складом, то слід проаналізувати вплив аніонів на заряд частинок ZrO_2 .

Значення електрокінетичного потенціалу поверхні частинок ZrO_2 , визначені у розчині сульфатної кислоти, електронегативні у всьому діапазоні рН (рис. 1). Це пов'язано із тим, що двозарядні аніони специфічно адсорбуються на поверхні діоксиду цирконію [5], тому позитивний заряд частинок діоксиду цирконію, що виникає в кислих розчинах внаслідок встановлення рівноваги (12) аж до перезарядження поверхні, компенсується.

Результати, одержані у розчині метилсульфонові кислоти, свідчать про аналогічні закономірності. Після додавання до метилсульфонатного електроліту хлоридної кислоти знак ζ -потенціалу змінюється на позитивний при рН $\sim 3,5$. Це пов'язано зі зменшенням кількості специфічно адсорбованих аніонів внаслідок їх розбавлення однозарядними хлорид-аніонами в зовнішній обкладці ПЕШ.

Двозарядні катіони нікелю, які, вочевидь, присутні в досліджуваних електролітах, можуть специфічно адсорбуватися на поверхні оксиду і надавати йому позитивний заряд. Отже, значення заряду дисперсної фази в досліджуваних електролітах є компромісними, обумовленими специфічною адсорбцією як катіонів, так і аніонів, і в метилсульфонатному та сульфатному електролітах вони різняться.

Седиментаційні випробування засвідчили (рис. 2), що порошок діоксиду цирконію полідисперсний і диференційна крива розподілу має максимум у різних областях для використовуваних електролітів. Розмір частинок у метилсульфонат-

ному вдвічі менший, ніж у сульфатному, що, очевидно, пов'язано із більшим зарядом сульфат-аніона, коагулювальна дія якого як протиіона відчутніша, ніж метилсульфонат-аніона.

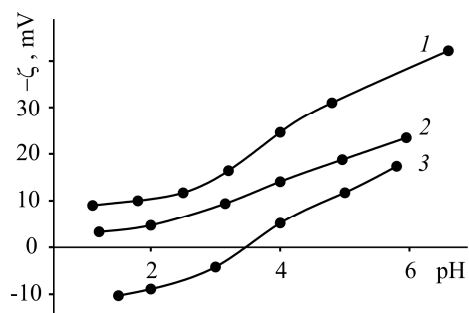


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Залежність електрокінетичного потенціалу частинок ZrO_2 від pH розчину метилсульфонової (1) та сульфатної (2) кислот, а також суміші метилсульфонової та хлоридної кислот (3).

Fig. 1. Dependence of the electrokinetic potential of the ZrO_2 particles on pH of the solution of methanesulfonic (1) and sulfuric (2) acids, and the mixture of methanesulfonic and hydrochloric acids (3).

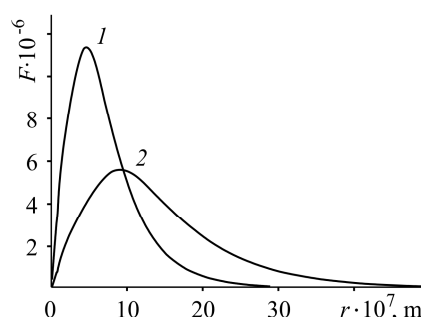


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Диференційні криві розподілу частинок ZrO_2 у метилсульфонатному (1) і сульфатному (2) електролітах, які містили компоненти А. Температура 298 К, pH 3.

Fig. 2. Differential curves of ZrO_2 particles distribution in methanesulfonate (1) and sulfate (2) electrolytes with components A. The temperature is 298 K, pH 3.

Під час електроосадження композиційних покриттів $Ni-ZrO_2$ із метилсульфонатного електроліту з частинками ZrO_2 формуються компактні добре зчеплені з основою осад з рівною поверхнею. Мікроскопічні дослідження виявили, що морфологія цієї поверхні зовсім інша, ніж нікелевого покриття, для якого характерні полідисперсні зерна пірамідальної форми (рис. 3а). Морфологія поверхні покриття $Ni-ZrO_2$ – це хаотичне скупчення дрібних двограних зерен (рис. 3б).

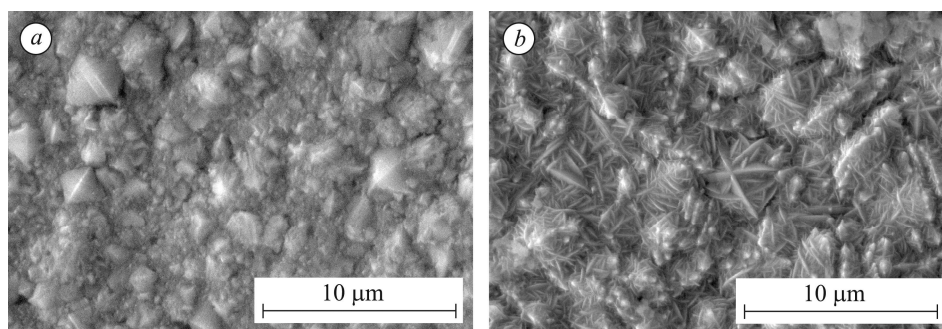


Рис. 3. Морфологія поверхні нікелю (а) і нанокompозиту $Ni-ZrO_2$ (b) (20 g/l ZrO_2), одержаних із метилсульфонатних електролітів, які містили компоненти А.

Fig. 3. The morphology of the surface morphology of nickel (a) and nanocomposite $Ni-ZrO_2$ (20 g/l ZrO_2) (b), obtained from methanesulfonate electrolytes containing components A.

Слід відмітити, що вплив дисперсної фази на морфологію осадів, одержаних із сульфатного електроліту, дещо інший. Поверхня нікелевого покриття, електроосащеного із традиційного електроліту Уотса (рис. 4а), так само, як і в нанесенні

ного із метилсульфонатного електроліту, містить зерна пірамідальної форми, але більшого розміру. А от щодо КЕП (рис. 4b), то тут спостерігаємо трансформацію морфології поверхні внаслідок фрагментарного включення агломератів діоксиду цирконію.

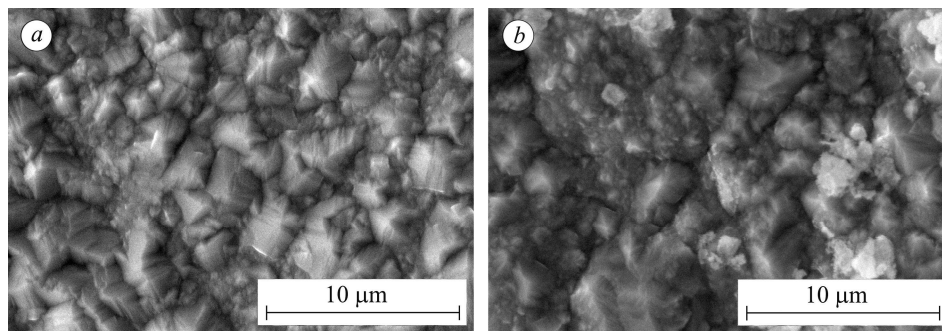


Рис. 4. Морфологія поверхні нікелю (a) і нанокompозиту Ni-ZrO₂ (b), одержаного в електроліті з 20 г/л ZrO₂, осаджених із сульфатних електролітів, які містили компоненти А.

Fig. 4. The surface morphology of nickel (a) and nanocomposite Ni-ZrO₂ (b) in electrolyte with (20 g/l ZrO₂), obtained from sulfate electrolytes containing components A.

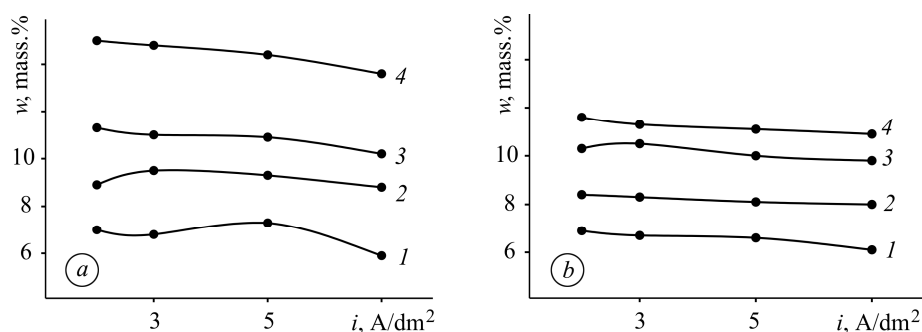


Рис. 5. Вплив катодної густини струму на вміст діоксиду цирконію у композиційних покриттях, одержаних із метилсульфонатного (a) та сульфатного (b) електролітів, які містили компоненти А, за присутності ZrO₂, г/дм³: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20.

Fig. 5. The influence of cathodic current density on zirconium dioxide content in the composite coatings obtained from methanesulfonate (a) and sulfate (b) electrolytes containing components A, in the presence of ZrO₂, g/dm³: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20.

Зміна структурних і фізико-хімічних властивостей електролітичних нікелевих покриттів за присутності в електроліті порошку ZrO₂ пов'язана із включенням частинок неметалевої фази у металеву матрицю (рис. 5). Масова частка ZrO₂ змінюється симбатно із вмістом діоксиду цирконію в розчині. З підвищенням густини струму кількість неметалевої фази в осадах дещо зменшується. Одержані залежності подібні для обох електролітів, однак, під час електроосадження КЕП із метилсульфонатного кількість неметалевої фази, яка потрапляє в покриття, більша, ніж зі сульфатного.

Модифікування нікелевих покриттів діоксидом цирконію очікувано призвело до зміни мікротвердості осадів, яка поступово збільшується за концентрування метилсульфонатного електроліту на дисперсній фазі (рис. 6a). Зі збільшенням густини струму осадження вона помітно підвищується. Такий ефект зафіксовано як для чистого нікелю, так і для КЕП. Ці закономірності справедливі і для сульф-

фатного електроліту (рис. 6b) з тією відмінністю, що мікротвердість одержуваних тут покривів дещо менша.

Отже, електроосадження КЕП за присутності у метилсульфонатному електроліті нікелювання дисперсної фази ZrO_2 відбувається зі зміною морфології, структури та властивостей осадів порівняно із нікелем. Ключовими чинниками, які обумовлюють вплив частинок ZrO_2 на ці характеристики покривів, є вміст неметалевої фази та розмір її частинок.

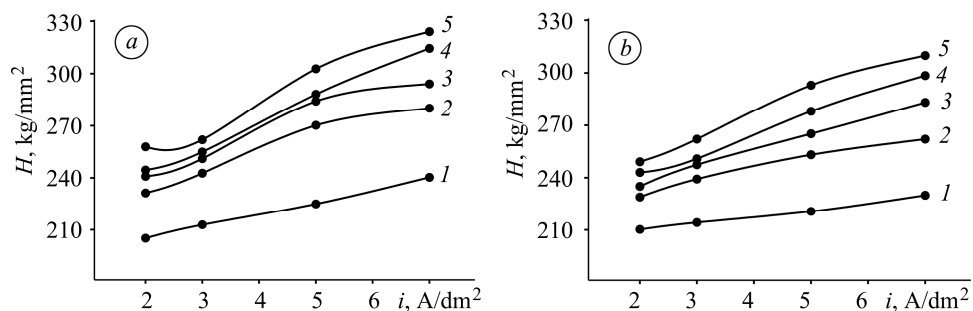


Рис. 6. Вплив катодної густини струму на мікротвердість композиційних покривів, одержаних із метилсульфонатного (a) та сульфатного (b) електролітів за присутності ZrO_2 , g/dm³: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20.

Fig. 6. The influence of cathodic current density on microhardness of composite coatings obtained from methanesulfonate (a) and sulfate (b) electrolytes, in the presence of ZrO_2 , g/dm³: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20.

Більша кількість ZrO_2 , що потрапляє в покрив у метилсульфонатному електроліті, порівняно із сульфатним, імовірно, обумовлена високою концентрацією частинок ZrO_2 у розчині, оскільки за однакової масової концентрації їх розмір у цьому електроліті менший (див. рис. 2). Поверхня КЕП, одержаних із метилсульфонатних електролітів, складається із дрібних добре окреслених двограних зерен (див. рис. 3), спричинених збільшенням центрів зародкоутворення і пригніченням росту окремих граней кристалітів. Менша кількість частинок неметалевої фази разом із їх більшим розміром сприяють доволі вільному росту граней кристалітів у сульфатному електроліті, де порушується лише форма зерен на ограненні поверхні КЕП (див. рис. 4). Крім того, через низьку агрегативну тривкість дисперсної фази у сульфатному електроліті утворюються крупні агломерати, які частково потрапляють у композити.

Підвищення мікротвердості нанокompозитів, ймовірно, пов'язано із тим, що інертні частинки ZrO_2 , які знаходяться біля поверхні катода, адсорбуються в місцях росту нікелевих зерен, порушують закономірності їх формування та змінюють структуру нікелевої матриці. Дещо вищі значення мікротвердості, що відповідають осадам, одержаним із метилсульфонатного електроліту, обумовлені більшим вмістом дисперсної фази в покритвах і, відповідно, значною кількістю дефектів кристалічної решітки. Слід зазначити, що з підвищенням густини струму мікротвердість і нікелевих осадів, і КЕП збільшується. Очевидно, це викликано формуванням більш дрібнокристалічних покривів з більшою кількістю дефектів.

Таким чином, встановлено закономірності електроосадження композитів на основі нікелю із включенням наночастинок діоксиду цирконію із метилсульфонатних електролітів. Виявлена більша агрегативна тривкість частинок ZrO_2 у метилсульфонатному електроліті проти сульфатного. Доведена можливість підвищення твердості гальванопокривів Ni- ZrO_2 , отриманих із метилсульфонатного електроліту.

РЕЗЮМЕ. Исследованы коллоидно-химические свойства метансульфонатного электролита для электроосаждения нанокompозитов Ni-ZrO₂. Выявлена большая агрегативная устойчивость дисперсной фазы по сравнению с сульфатным электролитом, что обусловлено меньшим размером агломератов диоксида циркония в растворе. Установлено повышенное содержание инертной фазы в покрытии, полученном из метансульфонатного электролита, а микротвердость этих осадков превышает микротвердость покрытий, электроосажденных из сульфатного электролита.

SUMMARY. The colloid-chemical properties of the methansulfonate electrolyte for electrodeposition of nanocomposite Ni-ZrO₂ are studied. A higher aggregative stability of the dispersed phase in comparison with the sulfate electrolyte is shown, which results in smaller agglomerates zirconium dioxide in the solution. It is established that the weight content of inert phase in the coating, obtained from methansulfonate electrolyte is high, and the microhardness of the deposits exceeds the microhardness of the coatings electrodeposited from a sulfate electrolyte.

1. Low C. T. J., Wills R. G. A., and Walsh F. C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // Surf. Coat. Technol. – 2006. – **201**. – P. 371–383.
2. Zanella C., Lekka M., and Bonora P. L. Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of micro- and nano-nickel matrix composite coatings // J. Appl. Electrochem. – 2009. – **39**. – P. 31–38.
3. Горелов С. М., Цупак Т. Е., Яровая О. В. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля с наноразмерным диоксидом циркония // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – **22**, № 4. – С. 32–36.
4. Effect of SiC concentration in electrolyte on Ni-SiC composite coating properties / E. Aghaie, A. Najafi, H. Maleki-Ghaleh, and H. Mohebi // Surf. Eng. – 2013. – **29**. – P. 177–182.
5. Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition / Wei Wang, Feng-Yan Hou, Hui Wang, and He-Tong Guo // Scripta Mat. – 2005. – **53**. – P. 613–618.
6. Electroplating of Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings on 40CrNiMo7 alloy / J. M. Huang, Y. Li, G. F. Zhang, X. D. Hou, and D. W. Deng // Surf. Eng. – 2013. – **29**. – P. 194–199.
7. Use of dispersants to enhance incorporation rate of nano-particles into electrodeposited films / Damla Eroglu, Annamaria Vilinska, Ponisseril Somasundaran, and Alan C. West // Electrochimica Acta. – 2013. – **113**. – P. 628–634.
8. Effect of a Cationic Polymer, Polyethyleneimine, on Ni/SiC Co-Deposition / Damla Eroglu, Annamaria Vilinska, Ponisseril Somasundaran, and Alan C. West // J. Electrochem. Soc. – 2013. – **160** (2). – P. D35–D40.
9. Данилов Ф. И., Скнар И. В., Скнар Ю. Е. Кинетика электроосаждения никеля из метансульфонового электролита // Электрохимия. – 2011. – **47**, № 9. – С. 1109–1116.
10. Данилов Ф. И., Скнар И. В., Скнар Ю. Е. Электроосаждение сплава Ni-Fe из метансульфонатных электролитов // Электрохимия. – 2014. – **50**, № 3. – С. 326–330.
11. Гальванопокрытия сплавом Ni-Co, полученные из метансульфонатных электролитов / Ф. И. Данилов, И. Г. Ткач, И. В. Скнар, Ю. Е. Скнар // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – **50**, № 5. – С. 535–538.
12. Расчеты и задачи по коллоидной химии / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова, В. А. Малов. – М.: Высш. шк., 1989. – 464 с.
13. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. Справ. по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
14. Электроосаждение композиционных материалов PbO₂-ZrO₂ / А. Б. Величенко, В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко, Д. Девильи, Ф. И. Данилов // Электрохимия. – 2008. – **44**, № 11. – С. 1345–351.
15. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Харьков: Виц. шк., 1989. – 144 с.

Одержано 20.07.2015