УДК 621.672

ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Ni-Mo ІЗ САМОРЕГУЛЮВАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

С. А. ГАЛАЙЧАК, В. А. ВИНАР, Б. М. ДАЦКО, М. В. ДАНИЛЬЧУК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Електрохімічним методом одержано покриття Ni–Mo на сталевих підкладках з комплексних саморегулювальних електролітів. Методами електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу визначено морфологію поверхні та елементний склад одержаних покриттів. Максимальний вміст молібдену (25,26 mass%) одержано за густини струму осадження 0,5 A/dm² (pH 9,2, 300 rpm, 22±2°C). Товщина таких покриттів 15...20 µm. Встановлено, що зі збільшенням вмісту молібдену їх мікротвердість зростає. Запропонований електроліт характеризується високою стабільністю, є технологічним та екологічно безпечним.

Ключові слова: електроосадження, покриття, морфологія, нікель–молібден, електроліт, молібдат стронцію, молібдат кальцію.

Ni–Mo coatings on steel substrates made of complex self-regulating electrolytes were obtained by the electrodeposition method. The surface morphology and elemental composition of the obtained coatings were determined by the method of electron microscopy and energy dispersive analysis. The maximum molybdenum content (25.26 mass%) was obtained at a deposition current density of 0.5 A/dm² (pH 9.2, 300 rpm, 22±2°C). The thickness of such coatings is 15...20 μ m. The microhardness of coatings increases with an increase in the molybdenum content. The proposed electrolyte is characterized by high stability and is technologically and environmentally safe.

Keywords: *electrodeposition, coating, morphology, nickel–molybdenum, electrolyte, strontium molybdate, calcium molybdate.*

Вступ. Електроосадження покриттів широко використовують у виробництві нових матеріалів, які вимагають специфічних механічних, хімічних і фізичних властивостей [1–3]. Це відносно простий і недорогий метод, який дозволяє рівномірно наносити покриття різної товщини на підкладки, змінюючи технологічні параметри процесу. Крім того, електроосадження усуває проблему обмеженої взаємної розчинності різних металів та різницю в їх температурах плавлення (наприклад, 1455°C (Ni), 2620°C (Mo)) [4].

Покриття на основі нікелю з тугоплавкими металами (Mo, W, Cr), які володіють високою корозійною тривкістю в багатьох агресивних середовищах, зносостійкістю, твердістю і каталітичною активністю у реакціях відновлення водню, розглядають як перспективну заміну хромових покриттів [3, 5, 6]. Тверді хромовані покриття, згідно з правовими обмеженнями Європейського Союзу (Директива: 2000/53/ЕС), необхідно вилучити з виробничого процесу через канцерогенний Cr (VI) у складі електролітичних ван [7].

Хімічний склад та морфологію бінарних покриттів (Ni–Mo, Ni–W) визначають типом електроліту та режимами електролізу [2, 3, 6]. Відомо, що чистий Мо не може бути електроосаджений у металевому стані з водного розчину його солей,

Контактна особа: С. А. ГАЛАЙЧАК, e-mail: svityliagolovey@gmail.com

а лише з металами групи заліза (Fe, Co, Ni). За Бреннером це явище називається індуковане спільне осадження [8]. Механізм цього процесу вивчений недостатньо, незважаючи на декілька гіпотез, поданих раніше [9, 10]. Це, найімовірніше, пов'язано з утворенням різних комплексних сполук, склад яких залежить не лише від вмісту компонентів, а й pH середовища [11–13]. Для отримання бінарних покриттів найчастіше використовують комплексний електроліт, який містить нетоксичну цитратну кислоту або її солі, сульфат нікелю і молібдат натрію [2, 3, 6]. Такі електроліти є практично одноразового використання через низький вміст молібдату і його вплив на хімічний склад та катодний вихід за струмом покриттів. Перспективними для промислового застосування є саморегулювальні електроліти. Принцип саморегулювання ґрунтується на тому, що в електроліт вводять солі, які мають обмежену розчинність в електроліті. Оскільки ці солі є в електроліті в кількості, що перевищує їх розчинність, то за зміни концентрації комплексоутворювальних аніонів в розчині автоматично відновлюється їх співвідношення. Нижче досліджено хімічний склад, морфологію поверхні та мікротвердість покриттів нікель-молібден, електрохімічно одержаних із саморегулювальних комплексних електролітів.

Методи досліджень. Електрохімічні покриття Ni–Mo наносили на сталеві підкладки. Хімічний склад електролітів та режими електролізу наведено у табл. 1.

| | | · · · · - | | | |
|--|--------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------|--|
| Компоненти електроліту | | Концентрація, М | Режими електролізу | | |
| NiCl ₂ | | 0,2 | pH | 5,5; 9,2 (аміак) | |
| Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ | | 0,2 | Густина струму осадження | 0,510 A/dm ² | |
| Джерело молібдат-аніонів | | | Швидкість обертання мішалки | 300 rpm | |
| Електроліт №1 | CaMoO ₄ | 0,05 | Температура | $22 \pm 2^{\circ}C$ | |
| Електроліт №2 | SrMoO ₄ | 0,04 | Тривалість 30 mir | | |

Таблиця 1. Хімічний склад (М) та режими електролізу покриттів

Усі зразки ретельно очищали у воді з миючим засобом, промивали у деіонізованій воді та знежирювали в ацетоні. Після знежирення їх занурювали у 37% HCl для видалення будь-яких оксидних осадів і знову промивали у деіонізованій воді.

Морфологію покриттів та їх елементний склад (EDX аналіз) визначали за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP та енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Мікротвердість зразків визначали за Вікерсом із навантаженням 100 g упродовж 10 s. Отримані значення мікротвердості є усередненими після 10 випроб.

Результати та їх обговорення. Порівнювали хімічний склад, морфологію поверхні та мікротвердість покриттів, осаджених за різних режимів із електролітів, які містили молібдати кальцію (електроліт № 1) та стронцію (електроліт № 2). Товщина одержаних покриттів 15...20 µm. Ці солі малорозчинні у воді і, згідно з їх добутками розчинності (K_{sp} (CaMoO₄) = 1,46·10⁻⁸, K_{sp} (SrMoO₄) = 3,05·10⁻⁷), вміст молібдат-аніонів не залежить від їх вихідної концентрації – 0,00012 та 0,0006 М, відповідно. Це межі концентрацій молібдат-аніонів у робочих електролітах для одержання нікель-молібденових покриттів. Основна перевага застосування цих електролітів – не треба постійно коригувати склад.

З електроліту № 1 за pH 5,5 одержали покриття з вмістом молібдену ~10 mass% за густини струму 0,5 A/dm² (катодний вихід за струмом (η) 10%). За подальшого її зростання покриття не осаджувались. Із електроліту № 2 одержали покриття із вмістом молібдену 2,42 mass% (0,5 A/dm², $\eta = 41,4\%$), зі збільшенням густини струму до 5 A/dm² вміст молібдену зростав до 12,8 mass%, а η зменшився до 3,76%. Морфологія поверхні покриттів неоднорідна, за концентрації молібдену > 2,42 mass% спостерігали тріщини (рис. 1).



Fig. 1. Surface morphology of Ni–Mo coatings obtained from electrolyte No 2 at pH 5.5 and current densities, A/dm²: a - 0.5; b - 1.5; c - 2.5; d - 3; e - 5.

За pH 9,2 та густини струму 0,5 A/dm² із електроліту № 1 одержали покриття із вмістом молібдену 1 mass% ($\eta = 79\%$) з мікротвердістю 210 GPa. Зі збільшенням густини струму осадження вміст молібдену і мікротвердість зростали, а вихід зменшувався (табл. 2). Також EDX аналіз показав наявність кисню у покриттях (~5,5 mass%), вміст якого не корелював із вмістом молібдену. Присутність кисню у покриттях свідчить про утворення проміжного продукту неповного відновлення цитратного комплексу молібдату до оксиду Мо і його подальше відновлення на нікелевому катоді за рівняннями [9]

$$\begin{split} \operatorname{MoO_4^{2-}} + \operatorname{HCit}^{2-} + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} + 2e^- &\rightarrow \left[\operatorname{MoO_4}(\operatorname{HCit})\right]^{4-} + 4\operatorname{OH}^-, \\ \left[\operatorname{MoO_4}(\operatorname{HCit})\right]^{4-} + \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 2e^- &\rightarrow \operatorname{MoO_2} + \operatorname{HCit}^{2-} + 3\operatorname{OH}^-, \\ \operatorname{H}_2\operatorname{O} + \operatorname{Ni} + 2e^- &\rightarrow \operatorname{H}(\operatorname{Ni}) + \operatorname{OH}^-, \\ \operatorname{MoO_2} + 4\operatorname{H}(\operatorname{Ni}) &\rightarrow \operatorname{Mo}(\operatorname{Ni}) + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O}. \end{split}$$

Зростання вмісту молібдену за більших густин струму можливо пов'язано із блокуванням поверхні катода оксидно-гідроксидними сполуками молібдену різної валентності, що зменшувало швидкість відновлення нікелю.

Із електроліту № 2 за 0,5 A/dm² і pH 9,2 одержали покриття без кисню із 25,26 mass% молібдену ($\eta = 64\%$) з мікротвердістю 490 GPa. Зі збільшенням густини струму до 10 A/dm² вміст молібдену та мікротвердість зменшилися до 1,78 mass% та 240 GPa відповідно, катодний вихід за струмом зріс до 85%. Такі закономірності пояснюють утворенням адсорбованих проміжних комплексів [Ni(Cit)MoO₂ J_{ads}, які за збільшення струму осадження не встигають формуватись [10].

Зі зростанням вмісту молібдену поверхня покриттів ставала глобулярною, а за малих його концентрацій – зернистою, незалежно від джерела молібдат-аніонів (рис. 2). Передумовою для утворення зернистої структури є висока швидкість

зародження і повільний ріст кристалів, а глобулярної – навпаки. Такі закономірності впливу густини струму осадження на морфологію поверхні покриттів підтверджують різний механізм формування нікель-молібденових покриттів із електроліту № 1 та 2.

| Густина струму, A/dm ² | $CaMoO_4$ | | | | $SrMoO_4$ | | |
|---|-----------|------|---------|------------------------|-----------|---------|------------------------|
| | Mo | 0 | η, % | Мікротвердість, СРа | Mo, | η, % | Мікротвердість, СРа |
| | mass% | | %0 | Ora | 111855% | %0 | Ora |
| 0,5 | 1,00 | 5,73 | 79 | 210 | 25,26 | 64 | 490 |
| 1,5 | 1,43 | 5,22 | 70 | 223 | 24,12 | 72 | 485 |
| 2,5 | 1,47 | 5,3 | 65 | 225 | 7,46 | 93 | 290 |
| 5 | 2,73 | 5,6 | 54 | 230 | 4,00 | 73 | 274 |
| 7 | 14,14 | 5,74 | 45 | 350 | 2,21 | 82 | 221 |
| 10 | 14,5 | 5,7 | 43 | 370 | 1,78 | 85 | 240 |

Таблиця 2. Катодний вихід за струмом та вміст молібдену у покриттях, одержаних за різних густин струму із електролітів, що містили CaMoO₄ i SrMoO₄

Порівнюючи їх хімічний склад та катодний вихід за струмом, виявили, що ефективніше осаджувати Ni–Mo покриття із аміачно-цитратних електролітів (pH 9,2) з молібдатом стронцію (електроліт № 2). Покриття із такого електроліту не містить кисню і на його поверхні не спостерігаємо тріщин, а отже, він є перспективним для розроблення зносо- та корозійнотривких покриттів. Мікротвердість усіх одержаних покриттів корелює із вмістом молібдену – за його збільшення вона зростає.



Рис. 2. Морфологія поверхні покриттів, одержаних із електроліту № 1 (*a*–*c*) і 2 (*d*–*f*) за рН 9,2 та густини струму 0,5 (*a*, *d*), 5 (*b*, *e*) і 10 A/dm² (*c*, *f*).

Fig. 2. Surface morphology of coatings obtained from the electrolyte No 1 (*a*–*c*) and 2 (*d*–*f*) at pH 9.2 and current densities 0.5 (*a*, *d*), 5 (*b*, *e*) and 10 A/dm² (*c*, *f*).

висновки

Одержано покриття Ni–Mo із вмістом молібдену до 25,26 mass% електрохімічним методом із саморегулювальних електролітів з різним джерелом молібдатаніонів (SrMoO₄ і CaMoO₄). Показано більшу ефективність молібдату стронцію у складі таких електролітів. Проаналізовано дію pH і густини осадження на хімічний склад та морфологію поверхні таких покриттів і показано суттєвий вплив концентрації молібдат-аніонів на механізм утворення покриттів. Встановлено, що мікротвердість покриттів зростала зі збільшенням вмісту молібдену і не залежала від складу електроліту.

- Lelevic A. and Walsh F. C. Electrodeposition of NiP alloy coatings: a review // Surf. Coat. Techn. – 2019. – 369. – P. 198–220. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.055.
- Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings / E. Beltowska-Lehman, A. Bigos, P. Indyka, and M. Kot // Surf. Coat. Techn. – 2012. – 211. – P. 67–71. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.011.
- 3. *Morphological*, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni–Mo and Cr coatings / P. D. Lima-Neto, A. N. Correia, G. L. Vaz, and P. N. Casciano // J. Braz. Chem. Soc. 2010. 21, № 10. P. 1968–1976. https://doi.org/10.1590/S0103-50532010001000024.
- 4. Okamoto H. and Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams. Ohio: ASM Int., 1990. 3589 p.
- Electrodeposited Ni–Mo coatings as electrocatalytic materials for green hydrogen production / V. Protsenko, L. Bobrova, T. Butyrina, A. Baskevich, S. Korniy, and F. Danilov // Heliyon. - 2023. - 9, № 4. - Article number: e15230. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15230.
- Aghdam A. S., Allahkaram S. R., and Mahdavi S. Corrosion and tribological behavior of Ni–Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)–Ni (II) bath // Surf. Coat. Techn. – 2015. – 281. – P. 144–149. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.006.
- Brooman E. W. Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: chromium: part I // Met. Finish. – 2000. – 98, № 8. – P. 39–45. https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)82334-X.
- Brenner A. Electrodeposition of alloys: Principles and Practice. New York: Acad. Press., 1963. – 691 p.
- Chassaing E., Yu Quang K., and Wiart R. Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes // J. Appl. Electrochem. – 1989. – 19. – P. 839–844. https://doi.org/10.1007/BF01007931.
- Podlaha E. and Landolt D. Induced codeposition: II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni–Mo alloys // J. Electrochem. Soc. – 1996. – 143. – P. 893–899. https://doi.org/10.1149/1.1836554.
- Francis A. J., Dodge C. J., and Gillow J. B. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility // Nat. – 1992. – 356. – P. 140–142. https://doi.org/10.1038/356140a0.
- *Effect* of solution pH, precursor ratio, agitation and temperature on Ni–Mo and Ni–Mo–O electrodeposits from ammonium citrate baths / D. To, S. Park, M. Kim, H. Cho, and N. Myung // Front. Chem. 2022. 10. Article number: 1010325. https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1010325.
- Ni-Mo alloying of nickel surface by alternating pulsed electrolysis using molybdenum (VI) baths / S. Yagi, A. Kawakami, K. Murase, and Y. Awakura // Electrochem. Acta. 2007. 52, № 19. P. 6041–6051. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.063.

Одержано 25.07.2023