

УДК 621.357.7

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.271222.40.909

СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ Ni–P

КОРОЛЯНЧУК Д. Г.¹, н. с., ст. викл.,
ОВЧАРЕНКО В. І.^{2*}, канд. техн. наук, доц.

¹ Кафедра матеріалознавства, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5530-080X

^{2*} Кафедра матеріалознавства, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

Анотація. Вступ. Вироби, покриті електролітичним сплавом Ni–P, становлять значний інтерес у багатьох галузях промисловості, таких як електроніка (магнітні записувальні пристрої), нафтова та газова промисловість, виробництво медичного обладнання, виробництво каталізаторів. У зв'язку з цим постає завдання визначення раціональних режимів осадження електрокристалізованих покриттів на основі сплаву Ni–P з підвищеними технологічними та експлуатаційними властивостями та дослідження їх структури. Крім того, є потреба у заміні хромових електропокривів, які разом із дуже високими показниками механічних, захисних та декоративних властивостей, одержуються із токсичних, небезпечних для життя та здоров'я людини електролітів. **Матеріали та методика.** У роботі як заміну хромовим запропоновано електропокрив сплавом Ni–P, одержаним із нового, розробленого нами електроліту. Виявлено режими одержання якісних електропокривів сплавом Ni–P, за яких визначено найкращі характеристики осадження, механічні та декоративні властивості. **Результати.** Досліджено вплив параметрів електролізу на вихід за струмом, швидкість осадження, мікротвердість, морфологію поверхні та відбивну здатність електрокристалізованих покриттів. Також з'ясовано, що додавання іонів фосфору до електроліту нікелювання викликає аморфізацію осадів сплаву Ni–P. **Наукова новизна.** Вивчено вплив режиму осадження на формування внутрішньої будови та морфології поверхні електролітичних покриттів Ni–P, отриманих із розробленого авторами електроліту. **Висновки.** Досліджено закономірності електроосадження покриттів сплавом Ni–P, виявлено фактори, які впливають на формування структури та властивостей. Встановлено, що додавання іонів фосфору в електроліт нікелювання викликає аморфізацію покриттів, підвищення мікротвердості та відбивної здатності. На основі аналізу одержаних даних визначено оптимальні умови електрокристалізації, за яких можна одержати покриття із заданими фізико-механічними властивостями.

Ключові слова: електрокристалізовані покриття; сплав; морфологія поверхні; мікротвердість; відбивна здатність

STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTROCRYSTALLISED COATINGS OF Ni–P ALLOY

KOROLYANCHUK D.G.¹, Res. Ass., Senior Teacher,
OVCHARENKO V.I.^{2*}, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.

¹ Department of Materials Science, SHEI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Haharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5530-080X

^{2*} Department of Materials Science, SHEI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Haharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

Abstract. The purpose of the research. Ni–P electrolytic alloy coated products are of great interest in many industries such as electronics (magnetic recording devices), oil and gas industry, medical equipment manufacturing, catalyst manufacturing. In this connection, the task of determining rational deposition modes of electrocrystallized coatings based on Ni–P alloy with increased technological and operational properties and researching their structure arises. In addition, there is a need to replace chrome electrocoatings, which, along with very high indicators of mechanical, protective and decorative properties, are obtained from toxic electrolytes that are dangerous of human life and health. **Materials and methodology.** In this work, electroplating of Ni–P alloy, obtained from a new electrolyte developed by us, was proposed as a replacement for chromium. Modes of obtaining high-quality electrocoating with Ni–P alloy have been identified, in which the best deposition characteristics, mechanical and decorative properties have

been determined. **Results.** The effect of electrolysis parameters on current output, deposition rate, microhardness, surface morphology and reflectivity of electrocrystallized coatings was investigated. It was also found that the addition of phosphorus ions to the nickel plating electrolyte leads to amorphization of Ni–P alloy deposits. **Scientific novelty.** The influence of the deposition regime on the formation of the internal structure and surface morphology of Ni–P electrolytic coatings obtained from the electrolyte developed by the authors was studied. **Conclusions.** The patterns of electrodeposition of Ni–P alloy coatings were studied, and the factors influencing the formation of structure and properties were identified. It was established that the addition of phosphorus ions to the nickel plating electrolyte leads to amorphization of coatings, an increase in microhardness and reflectivity. On the basis of the analysis of the received data, the optimal conditions of electrocrystallization, under which it is possible to obtain a coating with specified physical and mechanical properties, are determined.

Keywords: electrocrystallized coatings; alloy; surface morphology; microhardness; reflectivity

Вступ

Робота присвячена визначенню раціонального режиму осадження електрокристалізованих покриттів на основі сплаву Ni–P з підвищеними технологічними та експлуатаційними властивостями та дослідженню їх структури.

Електролітичні покриття металами відомі майже два століття, але й нині не втратили своєї затребуваності. Електропокриття широко використовуються як в оборонній та ракетно-космічній промисловості, машинобудуванні, приладобудуванні, енергетиці, нафтовій та газовій промисловості, електроніці, медицині, для захисту від корозії, так і в повсякденному житті людини.

Одні з найпоширеніших функціональних покриттів – хромові, одержувані з електролітів на основі шестивалентного хромового ангідриду. Хромові електропокриття мають низку переваг, а саме – високу корозійну стійкість, твердість, зносостійкість, декоративні властивості [1]. Однак, поряд із цим, розчини шестивалентного хромового ангідриду являють собою високотоксичні й екологічно небезпечні електроліти.

Як альтернативу хромовим можна запропонувати електролітичні покриття сплавами на основі металів підгрупи заліза, які, у свою чергу, за властивостями будуть близькими до властивостей гальванічних покриттів хромом, а вартість електролітів для їх отримання буде меншою, і вони будуть більш екологічно безпечними.

Великий інтерес з практичної точки зору становлять електрокристалізовані покриття сплавами. Одні з найперспективніших у

техніці – це покриття сплавом Ni–P. Легування нікелю фосфором поліпшує механічні властивості, магнітні характеристики, корозійну стійкість, зносостійкість тощо, також ці покриття можна використовувати як електродний матеріал для виділення водню [2]. Реакція виділення водню – один з найважливіших технологічних процесів, оскільки водень – особливий вид перспективного палива. Проблему водневих паливних елементів становлять каталізатори. Як електродні матеріали, що мають хороші каталітичні властивості, використовуються платиноїди. Створення електродів для електролізерів та паливних елементів на основі сплавів нікелю бачиться досить перспективним напрямком в отриманні нових матеріалів.

Підвищення міцності та зносостійкості електрокристалізованих осадів, створення в них безпористої структури, а також можливість заміни хромових покриттів, що одержуються з токсичних електролітів, також постає актуальним завданням [3–5]. Наприклад, у покриттях хрому, що наносяться на медичні інструменти, через наявність пор можливе існування бактерій та вірусів, які не гинуть під час стерилізації [6].

Крім того, швидкість осадження сплаву Ni–P складає 0,07...0,1 мм/год., що в 50 разів перевищує швидкість осадження хрому. Основне призначення цього матеріалу – заміна хромових покриттів на деталях складної конфігурації, тому що розсіювальна здатність нікелевого електроліту значно вища за хромовий.

В останні роки проведено дуже багато досліджень [3], в яких показано, що,

змінюючи концентрацію легувального елемента, можна отримувати покриття з різною структурою (у тому числі нанокристалічні й аморфні) та властивостями.

Тому розроблення нових електролітів для осадження гальванічних покриттів та вдосконалення методів одержання електрокристалізованих металевих осадів стали досить актуальним завданням.

Мета роботи

На основі розробленого електроліту вивчити закономірності електроосадження покриттів сплавом Ni-P, виявити фактори, які впливають на формування структури та властивостей. На основі аналізу одержаних даних визначити оптимальні умови електрокристалізації, за яких можна одержати покриття із заданими фізико-механічними властивостями.

Матеріали та методи досліджень

Гальванічні покриття сплавом Ni-P отримували із розробленого нами електроліту [7] такого складу (г/л): сульфат нікелю 250...300, хлорид нікелю 25...30, борна кислота 20...30, ортофосфорна кислота 40...55, гіпофосфіт натрію 5...10, сахарин 0,5...1,5. Електроосадження проводили у гальваностатичному режимі. Осадження відбувалося у температурному інтервалі 20...80 °С, катодна густина струму перебувала в межах 5...20 А/дм². Покриття наносили за стабільної температури в термостаті ВБ-4. Вихід за струмом сплаву визначали за допомогою мідного кулонметра за кількістю електрики, що пройшла через систему.

Для дослідження фазового складу використовували автоматизований та комп'ютеризований рентгенівський дифрактометр ДРОН-2 у мідному випромінюванні, для вивчення морфології поверхні – растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И, для визначення твердості – мікротвердомір ПМТ-3. Відбивну здатність досліджували за допомогою блискоміра ФБ-2.

Результати та обговорення

Отримано зразки покриттів чистого нікелю та сплаву нікель – фосфор. Для можливості коректного порівняння між собою зразки отримували одночасно у двох послідовно підключених комірках. Для одержання чистого нікелевого покриття використовували електроліт такого складу (г/л): сульфат нікелю 250...300, хлорид нікелю 25...30, борна кислота 20...30, ортофосфорна кислота 40...55, сахарин 0,5...1,5. Зразки в першу чергу оцінювали візуально, тобто виявляли дефекти покриттів, а саме – несучільність, пітинг, відшаровування, тріщини.

На рисунку 1 наведено електронно-мікроскопічне зображення покриття сплавом нікель – фосфор, отриманого за температури електроліту 20 °С і густини струму 20 А/дм². Аналогічні за виглядом осад отримували також за температури електроліту 30 °С.

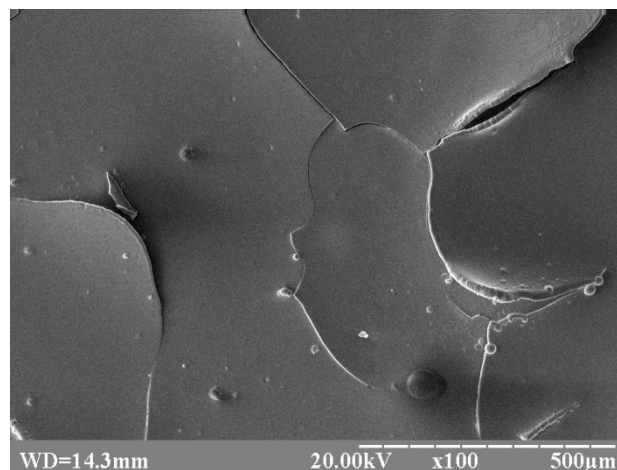


Рис. 1. Морфологія поверхні покриттів сплавом нікель – фосфор, одержаних за температури електроліту 20 °С і густини струму 20 А/дм²

За результатами попереднього аналізу визначено режими одержання якісних покриттів та вивчено більш детально параметри електролізу. Досліджено вплив умов електролізу, а саме – температури розчину від 40 до 80 °С (через кожні 10 °С) і густини струму від 2 до 20 А/дм² (через кожні 2,5 А/дм²), на швидкість осадження покриттів (рис. 2), вихід сплаву за струмом (рис. 3).

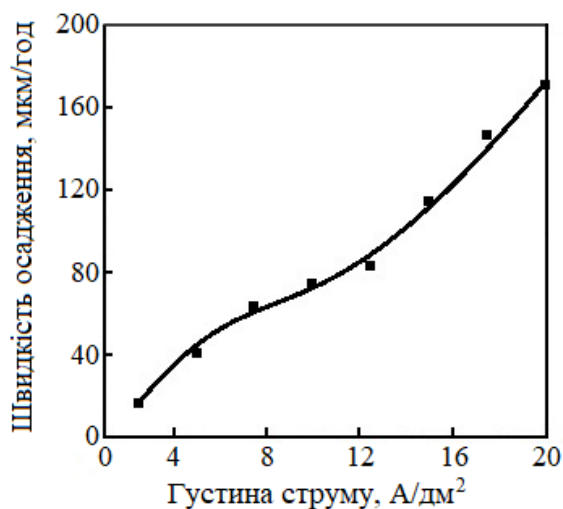


Рис. 2. Залежність швидкості осадження покриттів нікель – фосфор від густини струму за температури електроліту 60 °С

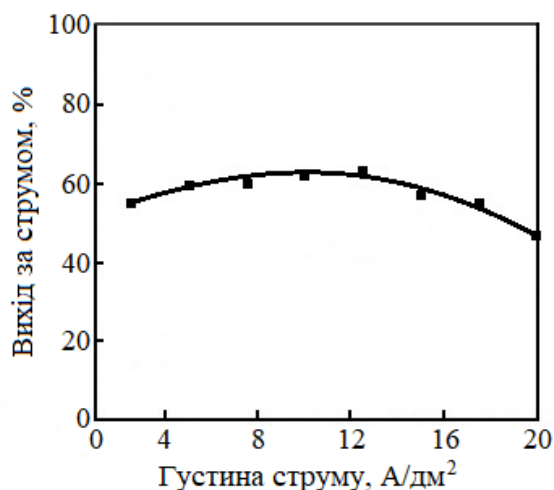


Рис. 3. Залежність виходу за струмом покриттів нікель – фосфор від густини струму за температури електроліту 50 °С

У результаті проведених рентгено-структурних досліджень встановили, що додавання іонів фосфору спричинює аморфізацію покриттів. На дифрактограмі, наведеній на рисунку 4, чітко видно гало, яке формується на кутах θ близько 45° , що свідчить про наявність аморфної складової.

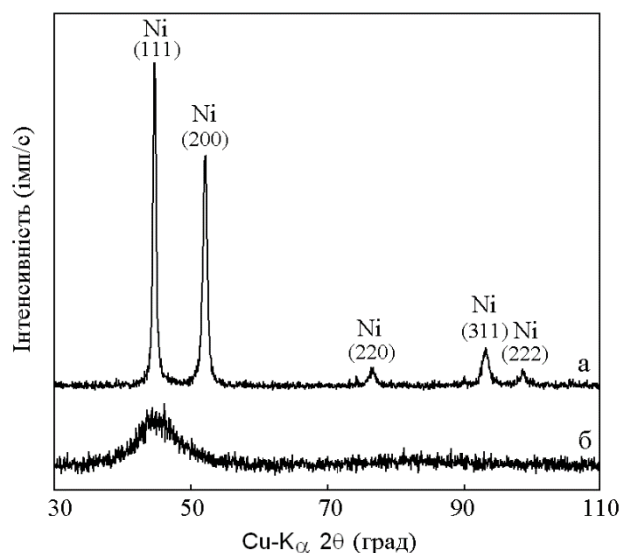


Рис. 4. Дифрактограми Ni а та покриття сплавом нікель – фосфор б, одержаним за температури електроліту 50 °С та густини струму 10 А/дм²

Установили, що вихід сплаву за струмом зростає зі збільшенням густини струму, досягаючи максимальних значень при 10...12 А/дм².

Подальше ж підвищення густини струму спричинює зменшення виходу за струмом за рахунок збільшення кількості водню, який виділяється паралельно з металом а також відшаровування покриттів.

Найбільше значення виходу сплаву за струмом досягається за температур електроліту 50...80 °С, причому з підвищенням температури вихід за струмом збільшується. Зі збільшенням густини струму швидкість осадження покриттів сплавом Ni–P зростає практично лінійно (рис. 2).

Для визначення суцільності та рельєфу поверхні досліджено морфологію поверхні нікелевих покриттів та покриттів сплавом Ni–P (рис. 5) за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106И (зображення одержані в режимі роботи у вторинних електронах, максимальний граничний тиск у колоні мікроскопа не вищий $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па, струм електронної гармати 115 мА).

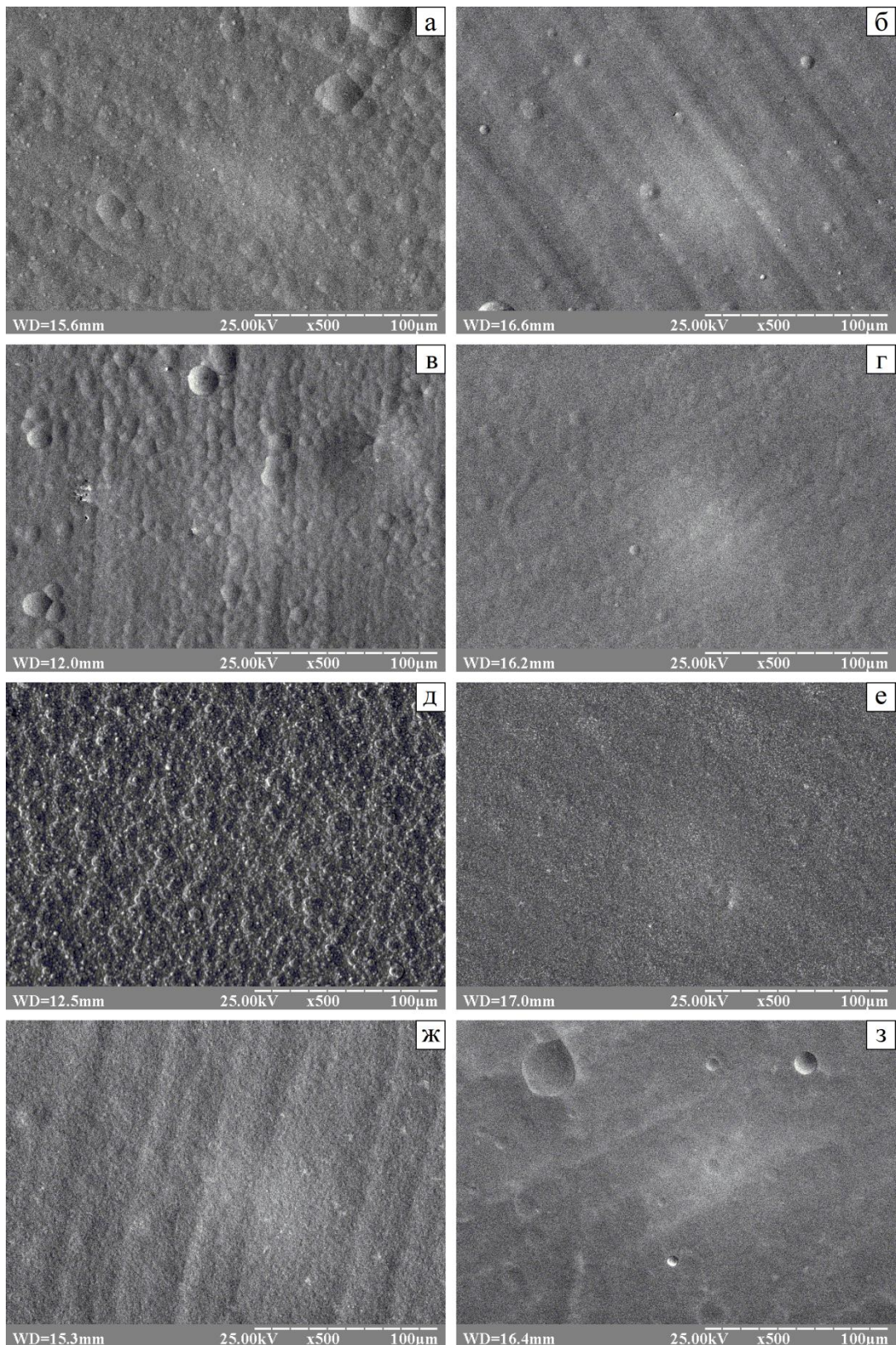


Рис. 5. Морфологія поверхні нікелевих покриттів (а, в, д, ж) та покриттів сплавом Ni-P (б, г, е, з), одержаних за температури електроліту 50 °C (а, б), 60 °C (в, г), 70 °C (д, е) та 80 °C (ж, з) і густини струму 5 А/дм²

З рисунка 5 видно, що додавання в електроліт нікелювання іонів фосфору викликає згладжування поверхні, а значить – збільшення відбивної здатності і

декоративного блиску. За температур електроліту 20...40 °C та густини струму 10...20 А/дм² покриття сплавом Ni-P мають

розвинуту морфологію та низьку відбивну здатність.

Випробування мікротвердості здійснювали з використанням мікротвердоміра ПМТ-3 з навантаженням 50 г на нікелевих покриттях та покриттях сплавом Ni-P, одержаних за температури електроліту 20...80 °С та густини струму 10 А/дм².

З рисунка 6 видно, що мікротвердість покриттів із додаванням в електроліт іонів фосфору збільшується порівнянно з нікелевими покриттями без добавок.

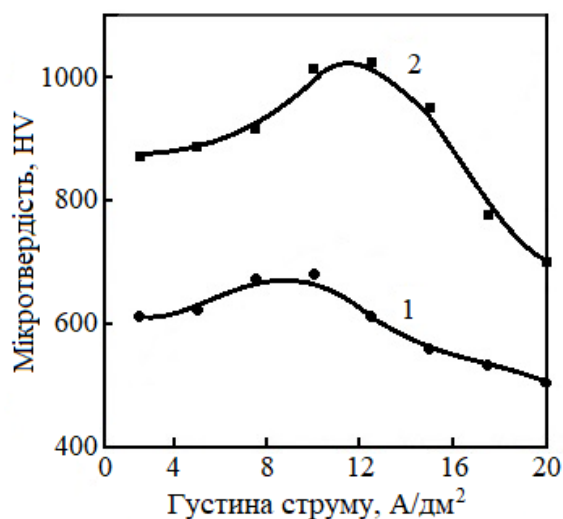


Рис. 6. Залежність мікротвердості покриттів Ni (1) та покриттів сплавом Ni-P (2), від густини струму, одержаних за температури електроліту 60 °С

Залежність мікротвердості покриттів сплавом Ni-P має екстремум, досягаючи максимальних значень за 12,5 А/дм². Подальше підвищення густини струму, зумовлює зменшення мікротвердості електропокриттів, вірогідно, через те, що збільшується вихід за струмом водню, при якому осадки мають пухку структуру.

Аналіз впливу режиму та умов осадження на структуру й властивості електрокристалізованих покриттів сплавом Ni-P показав, що осадки, які мали найбільшу відбивну здатність, одержуються за температури електроліту 60...80 °С та густини струму 2,5...7,5 А/дм² (рис. 7).

Покриття за всіх режимів осадження блискучі, відбивна здатність складає 60...85 % (рис. 8).

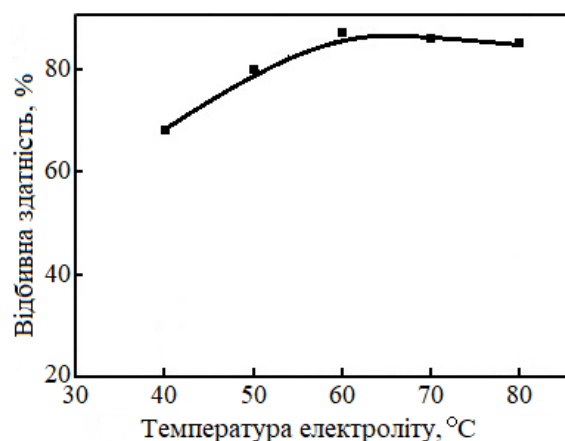


Рис. 7. Залежність відбивної здатності електрокристалізованих покриттів сплавом нікель – фосфор від температури електроліту за густини струму 5 А/дм²

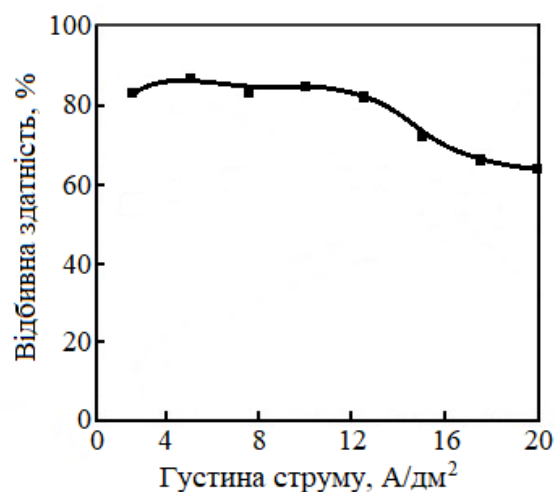


Рис. 8. Залежність відбивної здатності електрокристалізованих покриттів сплавом Ni-P від густини струму за температури електроліту 50 °С

З рисунка 8 видно, що відбивна здатність зменшується зі збільшенням густини струму. Це може бути пов'язано з утворенням пітингу на поверхні покриттів.

Висновки

1. На основі розробленого електроліту вивчено закономірності електроосадження покриттів сплавом Ni-P, виявлено фактори, які впливають на формування структури та властивостей.

2. Установлено, що додавання іонів фосфору в електроліт нікелювання викликає аморфізацію покриттів, підвищення мікротвердості та відбивної здатності.

3. На основі аналізу одержаних даних визначили оптимальні умови електрокристалізації, за яких можна одержати покриття із заданими фізико-механічними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Girin O. B., Zakharov I. D., Ovcharenko V. I. A Substructurally Composite Chromium Electrochemical Coating Formed on a Canned-Food Steel Sheet from a Low-Concentration Solution of Hexavalent Chromium-Based Compounds. *Journal of Metals (USA)*. 2003. Vol. 55, № 11. 112 p.
2. Paseka I. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth NiP(x) electrodes. *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40. Pp. 1633–1640.
3. Ковенский И. М., Поветкин В. В., Корешкова Е. В. Нанокристаллические и аморфные покрытия деталей и конструкций нефтегазового оборудования : учеб. пособ. для вузов. Тюмень : ТюмГНГУ, 2012. 60 с.
4. Agarwala R. C., Agarwala Vijaya. Electroless alloy/composite coatings : a review. *Sadhana*. Vol. 28, parts 3–4. June/August 2003. Pp. 475–493.
5. Lekmine F., Ben Temam H., Naoun M., Hadjadj M. Mechanical Characterization of Electrodeposition of Ni–P Alloy Coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, № 1. Pp. 01001–01005.
6. Schlesinger M. Electroless Deposition of Nickel. John Wiley & Sons Inc. Canada, 2000. P. 667.
7. Королянчук Д. Г., Овчаренко В. І., Коломієць О. В., Гірін О. Б. Патент України на корисну модель № 141090 МПК С25Д 3/12. Україна. Електроліт для електроосадження Ni–P покриттів [Текст] (Україна); заявник та патентовласник : Держ. вищ. навч. заклад «Укр. держ. хім.-технол. ун-т», опубл. 25.03.2020; бюл. № 6. 2 с.

REFERENCES

1. Girin O.B., Zakharov I.D. and Ovcharenko V.I. A Substructurally Composite Chromium Electrochemical Coating Formed on a Canned-Food Steel Sheet from a Low-Concentration Solution of Hexavalent Chromium-Based Compounds. *Journal of Metals (USA)*. 2003, vol. 55, no. 11, 112 p.
2. Paseka I. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth NiP(x) electrodes. *Electrochim. Acta*. 1995, vol. 40, pp. 1633–1640.
3. Kovenskiy I.M., Povetkin V.V. and Koreshkova Ye.V. *Nanokristallicheskiye i amorfnyye pokrytiya detaley i konstruktsiy neftegazovogo oborudovaniya : uchebnoye posobiye dlya vuzov* [Nanocrystalline and amorphous coatings of parts and structures of oil and gas equipment: textbook. allowance for universities]. Tyumen' : TyumGNGU, 2012, 60 p. (in Russian).
4. Agarwala R.C. and Agarwala Vijaya. Electroless alloy/composite coatings : a review. *Sadhana*. Vol. 28, parts 3–4, June/August 2003, pp. 475–493.
5. Lekmine F., Ben Temam H., Naoun M. and Hadjadj M. Mechanical Characterization of Electrodeposition of Ni–P Alloy Coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020, vol. 12, no. 1, pp. 01001–01005.
6. Schlesinger M. Electroless Deposition of Nickel. John Wiley & Sons Inc. Canada, 2000, p. 667.
7. Korolyanchuk D.G., Ovcharenko V.I., Kolomiets O.V. and Girin O.B. *Patent Ukrayiny na korysnu model' № 141090 MPK S25D 3/12. Ukrayina. Elektrolit dlya elektroosadzheniya Ni–P pokryttiv* [Ukrainian patent for a utility model no. 141090 IPC C25D 3/12. Ukraine. Electrolyte for electrodeposition of Ni–P coatings]. Applicant and patent owner : State Higher Education Institution "Ukr. State Chemical and Technological Univ.", publ. 25.03.2020, bull. no. 6, 2 p. (in Ukrainian).

Надійшла до редакції: 12.11.2022.