

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ “Al–Ni” ИЗ СУСПЕНЗИИ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. А. Б. Дровосеков^а, *, А. И. Малкин^а, О. А. Степанова^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 09.03.2020 г.

Исследована возможность электрохимического формирования композиционных покрытий Al–Ni из суспензии алюминия в электролите на основе глубоко эвтектического растворителя. Предложен состав электролита, исследовано влияние содержания алюминия на состав, структуру и морфологию покрытия.

Ключевые слова: электрохимическое формирование, Al–Ni, глубоко эвтектический растворитель

DOI: 10.31857/S0044185622700036, **EDN:** PUCRZT

ВВЕДЕНИЕ

СВС-композиции “Al–Ni” находят применение при решении разнообразных прикладных задач, таких, как синтез никелидов алюминия, изготовление малогазовых пиротехнических составов и т.п. [1, 2]. Особый интерес представляет использование композиционных покрытий “Al–Ni” для изготовления каталитических элементов. Такие покрытия должны обладать хорошей адгезией к металлам, достаточной для реализации устойчивого СВС-процесса толщиной, однородной структурой и, кроме того, не содержать в значительном количестве нежелательных фаз. Технология нанесения должна обеспечивать возможность формирования покрытий на профилированных поверхностях, в частности, на внутренней поверхности труб малого диаметра. Однако применение известных методов формирования композиционных покрытий — магнетронного напыления, многократной прокатки пакета чередующихся фольг алюминия и никеля на металлических подложках, электрохимического соосаждения компонентов из суспензий алюминия в водных электролитах никелирования [3], — сталкивается с принципиальными трудностями.

Применение методов магнетронного напыления и многократной прокатки для формирования композиционных покрытий с требуемыми свойствами технологически сложно. Кроме того, ис-

пользование магнетронного напыления при интенсивном охлаждении подложки приводит к появлению высоких внутренних напряжений, следствием которых является возникновение гофрировочной неустойчивости, локальное отслоение и растрескивание покрытия при относительно малых толщинах. При умеренных же температурах подложки чрезмерно высоким оказывается содержание интерметаллидов в покрытии. Повышенным содержанием интерметаллидов отличаются и ламинированные покрытия, изготовленные путем прокатки.

Наиболее простым и технологичным методом формирования композиционных покрытий представляется электрохимическое соосаждение компонентов. Процесс реализуется при невысокой температуре, что исключает возможность образования заметного количества интерметаллидов. Вместе с тем, содержание примесных фаз и эффективность способа в целом существенно зависят от состава электролита. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий можно было бы, в принципе, осуществлять из суспензий алюминия в широко применяемых водных растворах никелирования [3]. Этому препятствует, однако, высокая скорость окисления алюминия в водных электролитах. Замещение значительной доли металлического алюминия его гидроксидом влечет за собой резкое снижение качества покрытия.

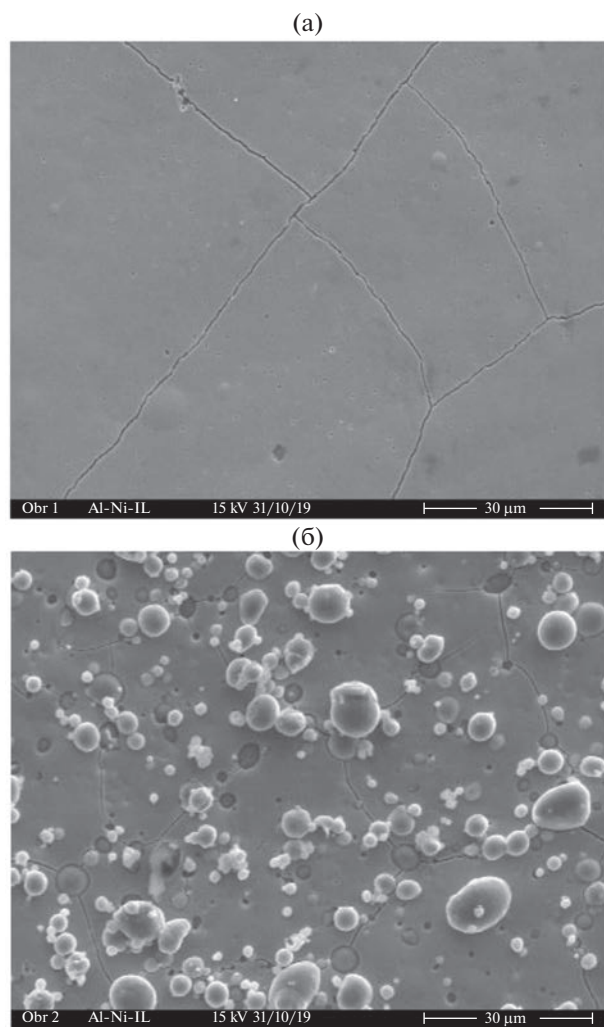


Рис. 1. Фотографии поверхности покрытий никелем (а) и Al–Ni (б), полученного из электролита с содержанием АСД-4 40 г/л. Увеличение снимков $\times 1000$.

В недавних публикациях [4–10] были предложены электролиты никелирования на основе глубоко эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES). Преимуществом их является предельно низкая концентрация воды: в состав этих электролитов входит фактически только кристаллизационная вода, содержащаяся в гидратах солей никеля. Перспективы применения электролитов на основе DES для формирования композиционных покрытий “Al–Ni” очевидны и обусловлены возможностью радикального снижения скорости окисления алюминиевой компоненты.

Целью настоящей работы является исследование возможности электрохимического формирования композиционных покрытий “Al–Ni” из суспензии алюминия в электролите на основе DES холина хлорид – мочевины. Предложен состав электролита, исследовано влияние количе-

ства алюминия в суспензии на состав, структуру и морфологию покрытия.

МЕТОДИКА

В экспериментах использовался электролит состава (г/л): холина хлорид – 560; мочевины – 480; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 286; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 150; 2-бутин-1,4-диол – 3; алюминиевый порошок АСД-4 – от 0 до 40. Осаждение покрытий Al–Ni проводилось в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 0.5 А/дм^2 и постоянном перемешивании электролита с помощью магнитной мешалки. Температура электролита поддерживалась равной $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$. В качестве катодов использовались пластины из медной фольги с площадью поверхности 2 см^2 . Анодом служила никелевая фольга чистотой 99.95%. Толщина осаждаемых покрытий Al–Ni составляла 15–20 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхность никеля при осаждении в отсутствие алюминия в электролите (рис. 1а) выглядит гладкой. Такой микрорельеф поверхности обусловлен, по-видимому, действием выравнивающей добавки – 2-бутин-1,4-диола. Покрытие Al–Ni также характеризуется сглаженным микрорельефом. Исключение составляют участки, содержащие частицы алюминия на поверхности (рис. 1б). И для никелевого покрытия, и для покрытий Al–Ni характерно наличие на поверхности сетки микротрещин.

Никелевое покрытие и покрытия Al–Ni содержат небольшие (несколько атомных процентов) включения углерода и кислорода, причем зависимость содержания этих элементов в покрытиях от содержания АСД-4 в электролите отсутствует (кривые 3 и 4 на рис. 2). По данным РФЭС углерод включен в покрытие в виде фрагментов органических молекул $(\text{CH}_3\text{C} \cdot \text{H}_2)_2\text{O}$, $-\text{CH}_2-$ и карбида никеля Ni_3C , а кислород содержат включения $(\text{CH}_3\text{C} \cdot \text{H}_2)_2\text{O}$, NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 .

Сравнительно небольшая добавка порошка АСД-4 (5 г/л) заметно обогащает покрытия Al–Ni алюминием (рис. 2, кривая 1). С увеличением содержания в электролите алюминиевого порошка его содержание в покрытиях возрастает, достигая максимальных значений при содержании АСД-4 30 и 40 г/л. Судя по низкому содержанию кислорода в покрытиях Al–Ni, алюминий входит в состав покрытий преимущественно в металлическом состоянии.

По данным рентгенофазового анализа интерметаллические соединения никеля и алюминия в покрытиях отсутствуют. Оба металла содержатся в покрытиях преимущественно в элементарном состоянии. Пик малой интенсивности, наблюда-

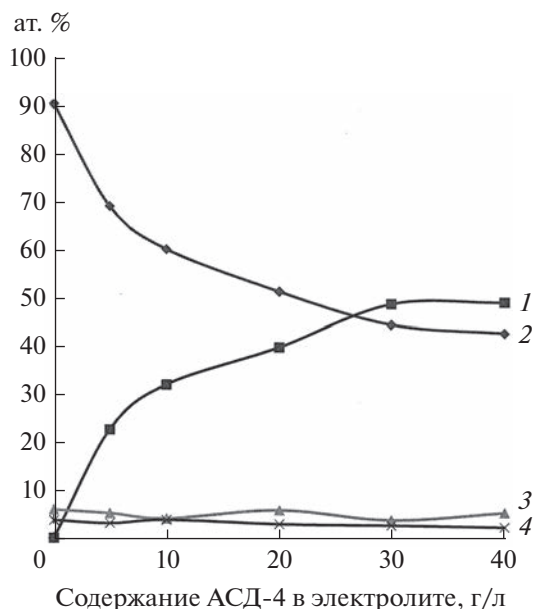


Рис. 2. Зависимость содержания элементов в покрытиях от содержания АСД-4 в электролите.

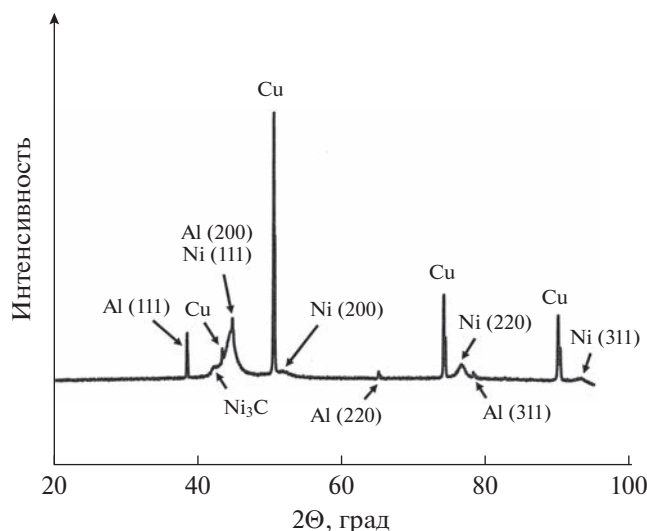


Рис. 3. Рентгенограмма от покрытия Al–Ni, полученного из электролита с содержанием АСД-4 40 г/л.

емый при $2\theta \approx 42^\circ$, предположительно можно отнести к карбиду никеля Ni_3C с сильно сжатой кристаллической решеткой. Никель в покрытии находится наноструктурированном состоянии (характерный размер ОКР составляет около 8 нм). Характерный размер ОКР для включенных в покрытие частиц алюминия на порядок выше — 75 нм. Пики меди на рентгенограмме объясняются относительно небольшой толщиной покрытия на медной подложке.

Поскольку основной проблемой формирования покрытий Al–Ni из водных электролитов яв-

ляется окисление порошка алюминия в растворе, необходимо было оценить стабильность порошка АСД-4 при длительной выдержке в электролите на основе DES с высоким содержанием АСД-4 (40 г/л). Установлено, что после выдержки такого электролита в течение 50 суток при комнатной температуре покрытия Al–Ni осаждаются с таким же содержанием кислорода, как и из свежеприготовленного электролита, т.е. устойчивость частиц алюминия к окислению в электролите на основе DES достаточно высока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлена возможность формирования покрытий Al–Ni из электролита на основе DES холина хлорид — мочевина. Порошок алюминия АСД-4 в этом электролите устойчив к окислению, что обеспечивает стабильность состава покрытий Al–Ni. Данные об элементном и фазовом составе электрохимических покрытий Al–Ni свидетельствуют о перспективности их использования в качестве СВС-композиций.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокине-тику. М.: Физматлит, 2013. 400 с.
2. *Мельников В.Э.* Современная пиротехника. М.: На-ука, 2014. 480 с.
3. *Arghavanian R., Bostani B., Parvini-Ahmadi N.* // Surface Engineering. 2015. V. 31. № 3. P. 189–193.
4. *Abbott A.P., Ballantyne A., Harrisa R.C., Juma J.A., Ryder K.S., Forrest G.* // Electrochimica Acta. 2015. V. 176. P. 718–726.
5. *Дьяченко Д.И.* / Дис. ... к-та техн. наук: 02.00.05. Волгоград: Волгоградский государственный уни-верситет, 2016. 137 с.
6. *Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z.* // International J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 33. P. 15673–15686.
7. *Данилов Ф.И., Китыка А.А., Шайдеров Д.А., Богданов Д.А., Корний С.А., Проценко В.С.* // Электронная обработка материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 21–33.
8. *Lukaczynska M., Mernissi Cherigui E.A., Ceglia A., Van Der Bergh K., Strycker J.D., Terryn H., Ustarroz J.* // Electrochimica Acta. 2019. V. 319. P. 690–704.
9. *Rao S., Zou X., Wang S., Lu Y., Shi T., Hsu H.-Y., Xu Q., Lu X.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 232. P. 6–15.
10. *Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Kityk A.A., Baskevich A.S., Danilov F.I.* // International J. Hydro- gen Energy. 2019. V. 44. P. 24604–24616.