

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

МАЙЗЕЛІС АНТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 621.35

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ
КОМПОЗИЦІЙНО-МОДУЛЬОВАНИХ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ НІКЕЛЬ-МІДНИХ СПЛАВІВ**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Байрачний Борис Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків,
завідувач кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Донченко Маргарита Іванівна,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ,
провідний науковий співробітник
кафедри технології електрохімічних виробництв

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Лукашук Тетяна Сергіївна,
Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна, м. Харків,
старший науковий співробітник
відділу фізичної хімії та електрохімії розчинів

Захист відбудеться «06» червня 2013 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий «26» квітня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із сучасних напрямів розвитку гальванохімії є осадження мікро-, наноструктурних покриттів, які надають поверхні виробів певні функціональні властивості, не притаманні матеріалам складових шарів. Найбільш розповсюдженими є структури на основі міді та нікелю завдяки широкому спектру їх властивостей, поширеності і порівняно невисокій вартості.

Композиційно-модульовані, або мультишарові, покриття складаються з тонких (до 100 нм) шарів різних металів або сплавів, що періодично чергуються. Мідно-нікелеві мультишарові покриття, одержані фізичними методами, відомі завдяки виявленому в них ефекту гігантського магнетоопору. Практичний інтерес до електрохімічного методу формування мультишарових покриттів пов'язаний з його низькою вартістю, можливістю осадження покриття у широкому діапазоні значень товщини, виключенню взаємної дифузії металів у процесі нанесення, легкості регулювання складу покриття.

У той же час, мультишарове покриття може проявляти низку інших важливих властивостей (наприклад, високу мікротвердість, пластичність, та ін.) у залежності від умов формування. Як правило, ці властивості досліджувалися для покриттів, які отримували нетехнологічним методом з використанням двох ванн, або для тонких плівок сформованих у одній ванні з метою збільшення магнітоопору. Тобто, відомі електроліти не оптимізовані для отримання більш товстих корозійно- та механічностійких покриттів з однієї ванни.

Таким чином, дослідження, які спрямовані на розробку технології одержання мультишарових Cu/(Ni-Cu) покриттів, що ефективно захищають вироби, наприклад, рідкісноземельні магніти, одночасно від корозії і механічних пошкоджень, є актуальними та визначили напрям дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" у рамках завдання фундаментальної держбюджетної НДР МОН України "Дослідження електрохімічних процесів формування електродних матеріалів для потреб водневої енергетики та охорони довкілля" (ДР № 0109U002410), в яких здобувач була безпосереднім виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка ресурсозберігаючої технології електроосадження композиційно-модульованих нікель-мідних покриттів, які мають підвищену корозійну та механічну стійкість.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні *задачі*:

– запропонувати електроліт для формування компактних композиційно-модульованих Cu/(Ni-Cu) покриттів у одній ванні; експериментально встановити кінетичні закономірності електродних процесів при спільному та роздільному виділенні міді та нікелю;

– запропонувати спосіб вольтамперометричного експрес-аналізу тонких, до 100 нм, шарів нікель-мідних сплавів;

– встановити механізм зародкоутворення при формуванні шарів мульти-шарового покриття в пірофосфатно-аміакатному електроліті;

– виявити взаємозв'язок умов формування покриттів з їх механічними та антикорозійними властивостями, оптимізувати товщину складових шарів композиційно-модульованих покриттів;

– встановити особливості поведінки зразків рідкісноземельних магнітів у електроліті для осадження покриття; розробити технологічну схему електрохімічного формування мультишарового покриття, що включає електролітичне вилучення металів з системи промивних ванн.

Об'єкт досліджень – електрохімічні процеси при формуванні композиційно-модульованих нікель-мідних покриттів.

Предмет досліджень – кінетичні закономірності електродних процесів у системі Cu^{2+} - Ni^{2+} - $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ при формуванні композиційно-модульованих $\text{Cu}/(\text{Ni-Cu})$ покриттів з підвищеними антикорозійними та механічними властивостями.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи залучено сучасні фізичні та фізико-хімічні методи досліджень. Кінетику електродних процесів і контактного обміну, механізм нуклеації та корозійну стійкість покриттів досліджено за допомогою циклічної і лінійної вольтамперометрії на обертовому дисковому та стаціонарному електродах, хронопотенціометрії, хроноамперометрії та гравіметрії. Буферну ємність електроліту встановлено методом потенціометричного титрування. Склад одержаних покриттів визначено за допомогою анодної вольтамперометрії і фотоколориметрії. Покриття сформовано за допомогою двохімпульсного гальваностатичного методу. Мікротвердість покриттів за Віккерсом досліджено вдавленням алмазної піраміди. Внутрішні напруження покриттів визначено за допомогою методу гнучкого катода. Пластичність оцінювали методом вигину зразків з покриттям на циліндричних оправках. Дослідження поруватості покриттів проведено за допомогою фероксильного та електрохімічного методів. Морфологію поверхні мультишарових покриттів досліджено за даними скануючої електронної мікроскопії. Рентгенофазовий аналіз проведено за допомогою приладу ДРОН-2. Експериментальні дослідження проведені в лабораторії кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ».

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що здобувачем експериментально вперше:

– запропоновано використання пірофосфатно-аміакатного електроліту для формування мультишарових $\text{Cu}/(\text{Ni-Cu})$ покриттів; встановлено, що змішана природа граничного струму виділення міді у поєднанні з високою буферною ємністю електроліту ($0,8$ - $1,0$ моль/дм³) сприяє утворенню компактних покриттів, дозволяє стабілізувати експлуатаційні параметри електроліту;

– виявлено спільну область потенціалів розчинення Cu і Ni комбінованого анода в умовах періодичної зміни струму у слаболужному електроліті, що містить $0,1$ - $0,2$ М іонів хлору, у якому мідь розчиняється після пасивації у вигляді сполук $\text{Cu}(\text{II})$, а нікель – після реактивації у вигляді сполук $\text{Ni}(\text{II})$;

– запропоновано аміачно-гліцинатно-хлоридний розчин з рН 10-11 для вольтамперометричного аналізу тонких плівок мідно-нікелевих сплавів товщиною до 100 нм, що, завдяки зменшенню внеску побічних анодних реакцій у поєднанні з прискоренням розгортання потенціалу в області пасивації нікелю, дозволяє селективно розчиняти мідь і нікель зі сплаву;

– обґрунтовано компактність шарів мультишарового покриття і їх цілісність при малій товщині на основі встановленого механізму зародкоутворення у полілігандному електроліті; кристалізація Cu на Ni включає миттєве формування та ріст 2D і 3D зародків, а при осадженні Ni на Cu додатково відбувається прогресуюче утворення і ріст 3D зародків;

– виявлено діапазон значень мікротвердості (400-800 *HV*) і характер її залежності від товщини бішару і співвідношення товщин шарів у ньому; поруватість зменшується при збільшенні товщини шарів міді і складає $1,6 \cdot 10^{-6}$ % при товщині покриття 7 мкм; внутрішні напруження мультишарових покриттів зменшуються при збільшенні товщини покриття і при товщині 10 мкм знаходяться в діапазоні 160-175 МПа;

– визначено, що поверхня рідкісноземельних магнітів у присутності іонів амонію пасивується, завдяки чому в електроліті зменшується швидкість корозії і контактного обміну.

Практичне значення одержаних результатів для електрохімічної галузі полягає у розробці технології електроосадження нікель-мідного мультишарового покриття (патент України № 92430), що забезпечує покращення захисту виробів для потреб приладо-, автомобіле-, суднобудування. Використання мультишарового покриття забезпечує економію металів як порівняно з нікелевим, завдяки заміні його частини більш доступною міддю, так і порівняно з багатошаровим (нікель, мідь, хімічний нікель) покриттям, завдяки можливості зниження його товщини. Випробування механічних і антикорозійних властивостей мультишарових покриттів з використанням запропонованого способу вольтамперометричного аналізу тонких шарів сплавів (патент України на корисну модель № 63867) проведено у рамках дослідно-промислового випробування електроліту за замовленням НВО «Sinta» (м. Харків).

Запропоновано новий спосіб гальванічної обробки сталевих деталей і магнітів NdFeB, що дозволяє скоротити кількість операцій технологічного циклу, знизити витрати ресурсів. Технологічні схеми з електролітичним вилученням металів у ванні уловлювання електроліту у вигляді підшару на деталях (патент України № 79556) та на запропонованому електроді з доступною для накопичення металів розвинутою поверхнею (патент України № 89563), використовуються ТОВ НЦ «Екос» (м. Харків).

Результати дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» при підготовці лекційних курсів для студентів за спеціальностями 8.05130103 – “Технічна електрохімія” та 8.05130109 – “Хімічна технологія рідкісних, розсіяних елементів та матеріалів на їх основі”.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них:

обґрунтування планів і умов експериментів; експериментальне визначення кінетичних закономірностей виділення нікелю і міді в полілігандному електроліті, зв'язку умов формування мультишарових покриттів і їх властивостей, експлуатаційних параметрів процесу електроосадження; розробка та використання способів вольтамперометричного аналізу складу покриттів нікель-мідними сплавами і формування дендритних структур. Постановка мети і задач досліджень, обговорення отриманих результатів виконувались разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на: XVIII та XIX Менделєєвських з'їздах з загальної та прикладної хімії (м. Москва, Росія, 2007 р., м. Волгоград, Росія, 2011 р.); V і VI Українських з'їздах з електрохімії (м. Чернівці, 2008 р., м. Дніпропетровськ, 2011 р.); Міжнародній конференції РХО ім. Д.І. Менделєєва «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (м. Москва, Росія, 2009 р.); IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2010 р.); VIII і X Всеукраїнських конференціях молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2010, 2012 рр.); XI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2010 р.); Євразійському симпозиумі з інновацій у каталізі та електрохімії (м. Алмати, Казахстан, 2010 р.); Міжнародній науковій конференції з аналітичної хімії та екології (м. Алмати, Казахстан, 2010 р.); Науково-технічній конференції «Молодіжний електрохімічний форум» (м. Харків, 2010 р.); IX Міжнародному Фрумкінському симпозиумі «Electrochemical Technologies and Materials for 21st century» (м. Москва, Росія, 2010 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2011 р.); XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (м. Харків, 2011 р.); IX Міжнародній конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (м. Харків, 2012 р.); VI Міжнародній конференції з хімії та хімічної освіти «Sviridov Readings 2012» (м. Мінськ, Білорусь, 2012 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 32 наукових публікаціях: 12 статтях у фахових виданнях, 3 патентах України на винаходи, 1 патенті України на корисну модель, 16 тезах і матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, 4 додатків, списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 193 сторінки; 41 рисунок та 17 таблиць по тексту, 30 рисунків на 17 сторінках, 1 таблиця на 1 сторінці, 4 додатка на 8 сторінках; переліку використаних джерел інформації з 155 найменувань на 18 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи

дослідження, характеризується наукова новизна отриманих результатів і практичне значення роботи, описується структура дисертації.

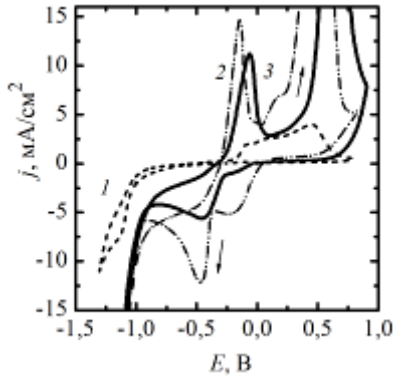
У першому розділі проведено аналіз науково-технічної інформації щодо електрохімічного формування композиційно-модульованих покриттів. Проаналізовано варіанти осадження покриттів системи мідь-нікель, методи аналізу їх складу. Показано можливість покращення технічних показників та економії матеріалів при електроосадженні мультишарових покриттів, а також умови їх формування. Наведено методи підвищення корозійної стійкості деталей з рідкісноземельних магнітів, доведено необхідність розробки ресурсозберігаючого методу їх захисту. На підставі аналізу джерел інформації висвітлено стан вирішення поставлених задач та сформульовано перспективні шляхи їх розв'язання.

У другому розділі наведено методику проведення експериментів, описано алгоритми обробки одержаних даних. Для проведення експериментальних досліджень використано електроди з Cu, Ni, сталей Ст3 і 08 КП, $\text{Nd}_{16,9}\text{Fe}_{76,2}\text{B}_{6,9}$ і $\text{Nd}_{15,6}\text{Dy}_{1,2}\text{Fe}_{70,5}\text{Co}_{5,8}\text{B}_{6,9}$, Pt. Для приготування електролітів використано реактиви марки "х.ч." та "ч.д.а.": $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4OH , H_2SO_4 , NaOH , KOH , NH_4Cl .

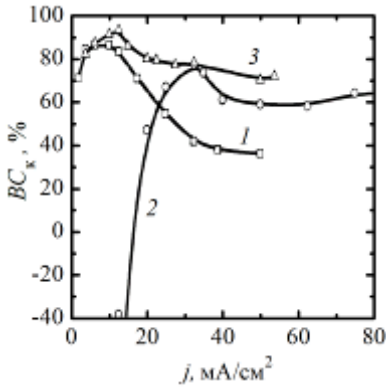
Кінетику електродних процесів вивчали шляхом аналізу вольтамперо-метричних, хроноамперометричних і хронопотенціометричних залежностей, одержаних на обертовому дисковому та стаціонарному електродах. Кінетику контактного обміну досліджено методом Донченко-Антропова з комп'ютерною обробкою масивів даних. Виміри проводили в триелектродній комірці за допомогою потенціостата ПІ-50.1 і програматора ПР-8. Значення струму та потенціалу реєстрували зі швидкістю 5-100 сигналів у секунду за допомогою двоканального вольтметра, розробленого у НТУ «ХПІ», та програми TeleMax. Використано насичений хлоридсрібний електрод порівняння; значення потенціалів приведено по відношенню до цього електрода.

Для визначення корозійної стійкості покриттів у різних середовищах використано лінійну та циклічну вольтамперометрію, хронопотенціометрію, хроноамперометрію, гравіметрію. Мікротвердість покриттів за Віккерсом визначено на мікротвердомірі ПМТ-3 вдавлюванням алмазної піраміди. Пластичність оцінювали методом вигину зразків з покриттям товщиною 10-30 мкм на циліндричних оправках діаметром 5-50 мм з контролем появи мікротріщин за допомогою мікротвердоміра у режимі мікроскопа (збільшення у 400 разів). Склад одержаних покриттів визначено за допомогою методу анодної вольтамперометрії, а також фотоколориметричним методом. Морфологію поверхні досліджували за даними скануючих електронних мікроскопів LEO 1420 (БДУ, м. Мінськ) і РЕММА-101А (НТУ «ХПІ»), рентгеноструктурний аналіз покриттів проведено за допомогою приладу ДРОН-2.

У третьому розділі наведено результати досліджень кінетичних закономірностей електродних процесів в монолігандних і полілігандних електролітах, а також розробки способу аналізу складу тонких покриттів мідно-нікелевими сплавами. Склад базових електролітів: амікатного – 0,05 М Cu^{2+} , 0,25 М Ni^{2+} , 2 М $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$; пірофосфатного – 0,05 М Cu^{2+} , 0,25 М Ni^{2+} , 1 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$;



а



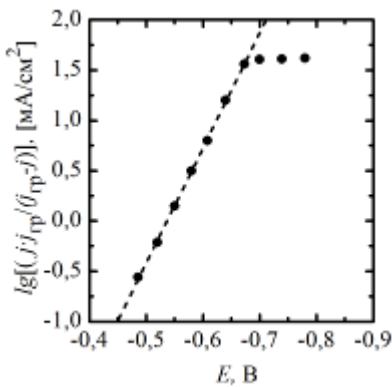
б

Рис. 1. Вплив лігандів на хід ЦВА (а) і ВС (б) в електролітах: 1 – пірофосфатному; 2 – аміакатному; 3 – пірофосфатно-аміакатному.

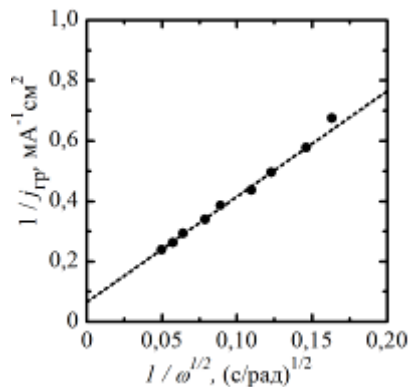
полілігандного – 0,05 М Cu^{2+} , 0,25 М Ni^{2+} , 1 М $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$, 0,35 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. У роботі проаналізовано циклічні вольтамперні (ЦВА) залежності на Pt, Cu і Ni у електролітах системи $\text{Cu}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. На підставі відгуків на зміну складу розчинів, границь сканування потенціалів, матеріалу електрода, напрямку сканування виявлено області потенціалів (E) цільових і побічних реакцій, характер впливу лігандів на них. Змішаний електроліт дозволяє знизити швидкість катодного и анодного утворення сполук Cu(I) порівняно з аміакатним електролітом (при +0,1...-0,3 В), та полегшити виділення Ni (при -1,0...-1,3 В) та розчинення сплаву (при +0,3...+0,6 В) порівняно з пірофосфатним електролітом (рис. 1 а).

Залежності катодного виходу за струмом Cu і Cu-Ni (BC_k) при осадженні покриттів з аміакатного, пірофосфатного і пірофосфатно-аміакатного електролітів мають максимуми (рис. 1 б). В аміакатному електроліті спостерігається різкий спад BC_k при низькій густині струму (j), що пов'язано з травленням Cu. У пірофосфатному електроліті різкий спад BC_k спостерігається в області значень j переважного виділення Ni. У пірофосфатно-аміакатному електроліті можна одержувати покриття з високим BC_k в широкій області значень j .

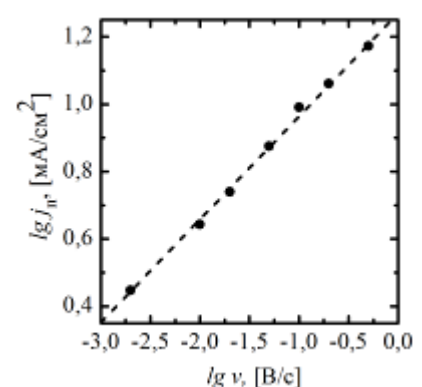
Доведено, що виділення Cu з полілігандного електроліту здійснюється в умовах змішаної кінетики, оскільки стаціонарна поляризаційна ($E-j$) залежність лінеаризується у відповідних координатах (рис. 2 а). З використанням обертового дискового електрода (рис. 2 б) визначено, що змішана природа



а



б



в

Рис. 2. Стаціонарна $E-j$ залежність виділення Cu у координатах змішаної кінетики (а), залежність $1/j_{гр} - 1/\omega^{1/2}$ (б) за даними, одержаними на ОДЕ (при -0,75 В), залежність піка густини струму (j_p) від швидкості сканування потенціалів v в логарифмічних координатах (в).

Склад електролітів: а – 0,05 М CuSO_4 , 0,0125 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,015 М NH_4OH ,

б, в – 0,013 М CuSO_4 , 0,067 М NiSO_4 , 0,173 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,267 М NH_4OH .

граничного струму виділення Cu ($j_{\text{гр}}$) обумовлена накладенням на розряд гальмувань дифузії і попередньої стадії дисоціації комплексів. Визначено, що граничний струм реакції складає $15,4 \text{ mA/cm}^2$, а граничний струм дифузії визначається як $\omega^{1/2}/3,5 \text{ mA/cm}^2$, де ω – швидкість обертання електрода. Дифузійно-кінетична природа $j_{\text{гр}}$ підтверджується тим, що значення критерію Семерано менша за 0,5 і складає 0,31 (рис. 2 в).

Визначено, що буферна ємність полілігандного електроліту в робочому інтервалі значень рН 8,7-9,5 складає $0,8-1,0 \text{ моль/дм}^3$, що на 25 % вище, ніж аміакатного і на порядок перевищує ємність пірофосфатного електроліту. Змішана природа $j_{\text{гр}}$ виділення міді у поєднанні з високою буферною ємністю електроліту дозволяють одержувати компактні покриття.

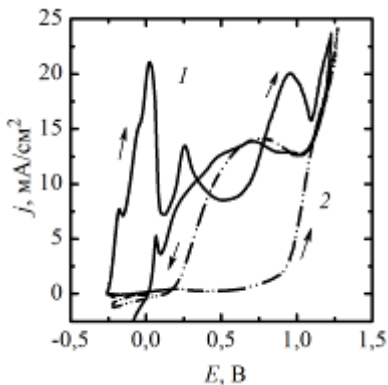


Рис. 3. ЦВА на міді (1) та нікелі (2) у полілігандному електроліті (рН 9,15).

Для експериментальної оцінки ефективності роботи комбінованого анода в умовах періодичної зміни струму методами ЦВА (рис. 3) та хронопотенціометрії визначено області перекривання потенціалів (0,2-0,6 В) розчинення Cu та Ni. Cu розчиняється у вигляді сполук Cu(II) після пасивації Cu анода, а Ni – у вигляді сполук Ni(II) після реактивації Ni анода. Показано, що вміст Cl^- менше 0,1 М недостатньо для репасивації Ni, а більше 0,2 М – прискорює розчинення Cu у вигляді сполук Cu(I).

Для розв'язання задачі розробки методу аналізу складу шарів сплаву Ni-Cu запропоновано використання методу анодної вольтамперометрії в аміачно-гліцинатно-хлоридному електроліті, що дозволяє селективно розчиняти Cu і Ni зі сплаву. При підвищенні рН розчину до 10-11 пік розчинення Cu віддалений від піку розчинення Ni більше ніж на 500 мВ.

Збільшення швидкості розгортання потенціалу в області потенціалів пасивації Ni дозволяє розчиняти Ni повністю.

Таким чином, в результаті дослідження кінетичних закономірностей електродних процесів показано доцільність осадження покриттів Cu/(Ni-Cu) у запропонованій полілігандній системі $\text{Cu}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_4^+(\text{NH}_3)\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$, а також можливість селективного розчинення нікель-мідних сплавів з метою аналізу складу тонких покриттів.

У четвертому розділі наведено результати експериментального дослідження механізму зародкоутворення при формуванні шарів міді на нікелі та нікелю на міді. Порівняння катодних поляризаційних залежностей, одержаних на мідному та нікелевому електродах, свідчить про фазові утруднення виділення Cu на Ni. Характер перетинання прямої та зворотної гілок ЦВА підтверджує наявність стадії формування нової фази. Шляхом нелінійної апроксимації експериментальних даних одержано математичні моделі зародкоутворення. Визначено, що кристалізація Cu починається з миттєвого утворення одночасно двовимірних зародків з кінетичним контролем ($2DI_k$) та тривимірних зародків з дифузійним контролем ($3DI_d$) (рис. 4 а). При кристалізації Ni спочатку більша частина струму припадає на двовимірне

зародкоутворення. Подальші декілька секунд відбувається переважно утворення та ріст 3D зародків за прогресуючим механізмом з кінетичними утрудненнями ($3DP_k$). Основний шар Ni формується вже за миттєвим механізмом ($3DI_k$) (рис. 4 б). Розрахунки за цими моделями показали, що поверхнева концентрація зародків міді становить $1,0-1,8 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ в залежності від потенціалу осадження.

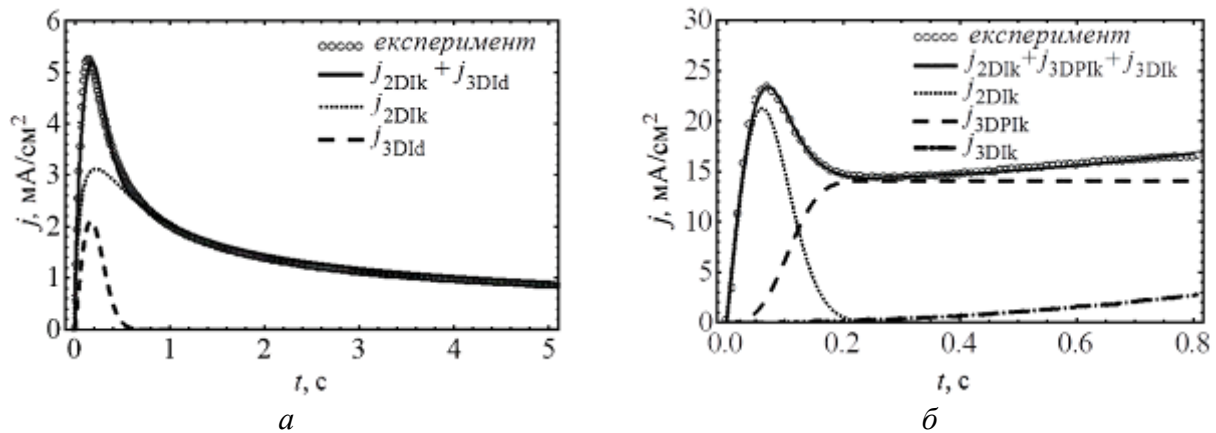


Рис. 4. Співставлення експериментів і теоретичних моделей зародкоутворення Cu на Ni при потенціалі $-0,75 \text{ В}$ (а) та Ni на Cu при потенціалі $-1,15 \text{ В}$ (б).

Фрактальний аналіз в полілігандному електроліті показав, що товщина цілісного мідного шару в широкому діапазоні потенціалів не перевищує $1,13-1,49 \text{ нм}$, а час його формування зменшується зі збільшенням перенапруги. Визначено, що у робочому діапазоні потенціалів фрактальна розмірність приблизно дорівнює 2, що вказує на формування гладких 3D зародків.

Таким чином, запропоновано математичні моделі зародкоутворення у системі Cu-Ni та встановлено основні його параметри.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження впливу умов формування Cu/(NiCu) покриттів на їх антикорозійні та механічні властивості. Покриття осаджували з використанням двоімпульсного гальваностатичного методу. Виявлено вплив як співвідношення товщин складових шарів з міді (d_{Cu}) та сплаву (d_{Ni-Cu}), так і товщини бішару ($d = d_{Cu} + d_{Ni-Cu}$). Товщину складових шарів змінювали двома способами: за рахунок зміни тривалості осадження шарів (t_{Cu} , t_{Ni-Cu}) або густини струму (j_{Cu} , j_{Ni-Cu}).

Рентгенографічний аналіз мультишарових покриттів виявив переважну кристалічну структуру осаду 111 та тип сплаву – твердий розчин. Визначено, що покриття має дрібнозернисту структуру. Середній розмір зерна, оцінений за розміром області когерентного розсіювання, становить 6 нм . Дослідження морфології поверхні, що проведені за допомогою скануючого електронного мікроскопа (рис. 5), виявили глобулярну структуру конгломератів дрібних зерен, що утворюють компакте покриття.

У роботі, на підставі досліджень у коміріці Хула, показано, що збільшення товщин мідних шарів позитивно впливає на рівномірність мультишарових покриттів. Мультишарові покриття є більш рівномірними, ніж нікелеві покриття, що осаджені з сульфатного та сульфаматного електролітів.

Дослідження поруватості покриттів фероксильним методом показали, що збільшення товщин мідних шарів з 6 нм до 25 нм дозволяє знизити поруватість в 4-6 разів (залежно від сумарної товщини покриття) при постійній товщині

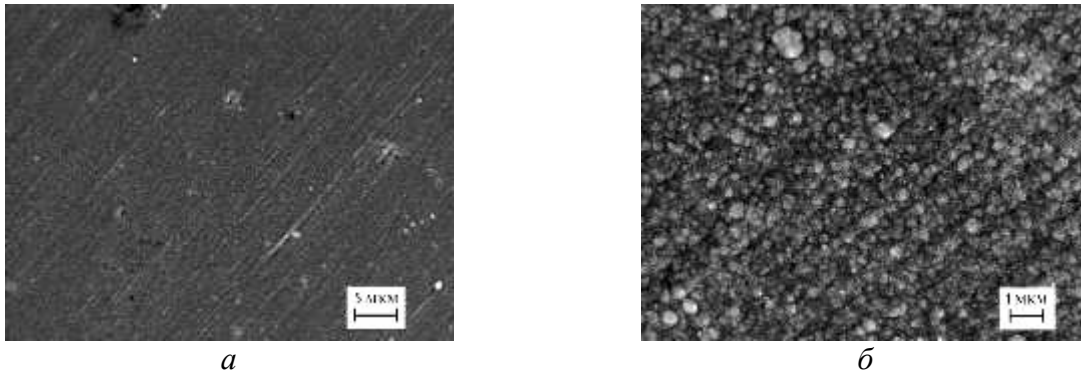


Рис. 5. Морфологія поверхні мультишарового покриття, що отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа; збільшення у 5 000 (а) та у 20 000 разів (б).

шарів Ni-Cu. Загальна поруватість покриття товщиною 7 мкм, яку визначено електрохімічним методом за значеннями поляризаційного опору, складає $1,6 \cdot 10^{-6} \%$. Коефіцієнт захисту сталі 08 КП від корозії у синтетичній морській воді без видалення розчиненого кисню складає 98,6 %.

Аналіз експериментальних анодних поляризаційних залежностей показав, що мультишарове покриття товщиною 7 мкм блокує розчинення сталі 08 КП у синтетичній морській воді навіть при високій поляризації (рис. 6). При цьому спостерігається розчинення покриття, спочатку міді крізь пори у верхньому шарі сплаву, після чого розчиняється фаза, збагачена нікелем.

Встановлено, що мікротвердість мультишарових покриттів за Віккерсом (HV) знаходиться у діапазоні 400-800 HV (рис. 7). Значення мікротвердості одночасно залежить як від співвідношення товщин складових шарів, так і від товщини бішару. Максимум мікротвердості спостерігається при співвідношенні товщини складових шарів $d_{Ni-Cu}:d_{Cu} = 1,8-2,5$ та товщині бішару 40-60 нм.

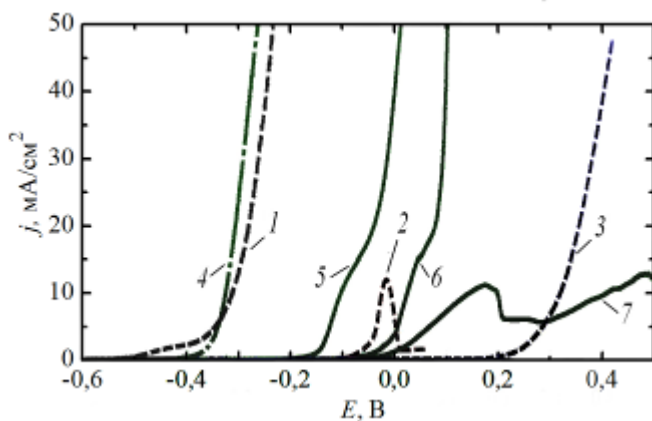


Рис. 6. Анодні $E-j$ залежності в синтетичній морській воді на електродах зі сталі 08 КП (1), Cu (2), Ni (3) та сталі з покриттям Ni товщиною 2 мкм (4) і Cu/(Ni-Cu) товщиною 1 мкм (5), 3 мкм (6), 7 мкм (7).

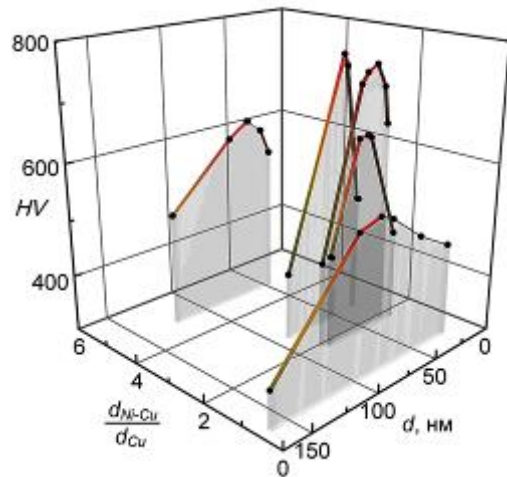


Рис. 7. Залежність мікротвердості (HV) мультишарових покриттів від товщини бішару d та відношення $d_{Ni-Cu} : d_{Cu}$.

У роботі встановлено, що внутрішні напруги BH покриттів зменшуються при збільшенні товщини покриття. При товщині 10 мкм вони складають 160-175 МПа. BH мультишарових покриттів збільшуються при збільшенні мікротвердості, однак є меншими за BH покриттів Ni, одержаних у

сульфатному електроліті і знаходяться у діапазоні 150-190 МПа. Пластичність покриттів покращується при збільшенні долі товщини мідного шару у бішарі. Однак при його значеннях, більших за $d_{Ni-Cu}:d_{Cu}=2$, пластичність вже суттєво не змінюється.

Таким чином, визначено вплив умов формування композиційно-модульованого покриття на його мікротвердість, внутрішні напруження, пластичність, поруватість, корозійну стійкість, рівномірність за товщиною.

У шостому розділі розглянуто особливості осадження покриття на рідкісноземельні магніти, наведено результати розробки технології формування мультишарових нікель-мідних покриттів. Дослідження проводили на магнітах $Nd_{16,9}Fe_{76,2}B_{6,9}$ і легованих магнітах $Nd_{15,6}Dy_{1,2}Fe_{70,5}Co_{5,8}B_{6,9}$ ($NdDyFeCoB$).

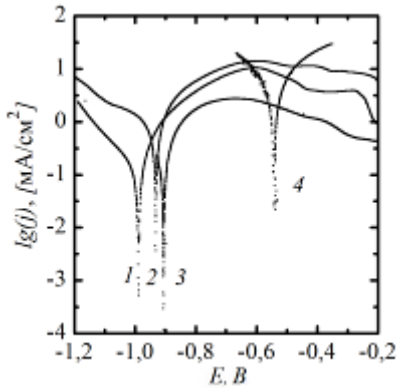


Рис. 8. Корозійні діаграми для $NdDyFeCoB$ у пірофосфатному (1, 2, 4), та полілігандному (3) електролітах з рН: 1 – 10,7; 2, 3 – 9,0; 4 – 1,5.

При підвищенні pH пірофосфатного розчину потенціали корозії ($E_{кор}$) $NdDyFeCoB$ зміщуються у бік більш негативних потенціалів, а струми корозії ($j_{кор}$) зменшуються (рис. 8). Корозійна стійкість $NdDyFeCoB$ зростає у присутності іонів амонію. У досліджених розчинах корозійна стійкість $NdDyFeCoB$ вище, ніж $NdFeB$.

Корозійна стійкість $NdFeB$ зі сформованим на ньому мультишаровим покриттям (табл. 1) у 3% розчині $NaCl$ близька до її значення для покриття TiN . У розчині сульфатної кислоти корозійна стійкість нижча, ніж для покриття золотом, але вища, ніж для покриття хромом.

Визначено параметри кінетики контактного обміну в системі $NdDyFeCoB-Cu^{2+}$. Згідно метода Донченко-Антропова проаналізовано часткові поляризаційні залежності виділення міді з електроліту та розчинення

Таблиця 1

Параметри корозії магнітів $NdFeB$

Параметри корозії		0,5 М H_2SO_4	0,5 М $NaCl$
$j_{кор}$, mA/cm^2	без покриття	280	0,333
	з покриттям	0,058	0,011
$E_{кор}$, В	без покриття	-0,595	-0,679
	з покриттям	-0,152	-0,215

$NdDyFeCoB$ в розчині фону (рис. 9 а, б), а також залежності стаціонарного потенціалу $NdDyFeCoB$ від часу (області цих потенціалів визначено пунктирними лініями). Показано, що процес контактного обміну в електроліті (рис. 9 а) контролюється катодною складовою і здійснюється при потенціалах активного розчинення $NdDyFeCoB$. Це призводить до підвищення поруватості і погіршення міцності

зчеплення покриття. Тому запропоновано осаджувати $Cu-Ni$ підшар у електроліті, розведеному за лігандами і іонами Ni^{2+} та збагаченому Cu^{2+} (рис. 9 б). У такому електроліті контактний обмін контролюється анодною складовою, завдяки пасивації магніту. Швидкість контактного обміну у такому електроліті знижується в приблизно 3 рази і знаходиться на рівні $0,3 mA/cm^2$ (рис. 9 в), а поверхня при тривалій витримці у розчині покривається компактним шаром міді. У якості розведеного за лігандами електроліту запропоновано використовувати модифікований розчин ванни уловлювання електроліту. Це

дозволяє підвищити адгезію покриття до основи та зменшити поруватість покриття, а також економити матеріали та знизити рівень забруднення електроліту продуктами розчинення основи.

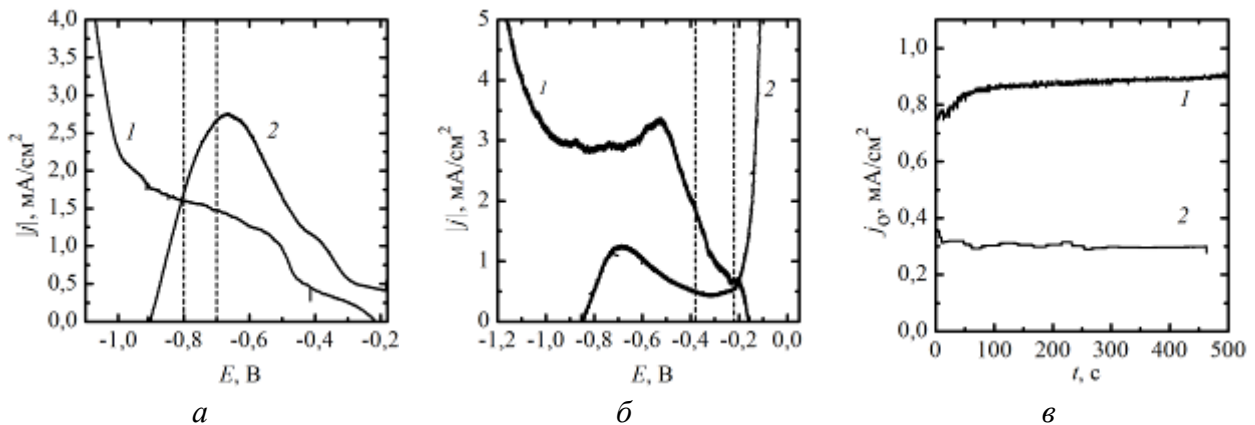


Рис. 9. Часткові поляризаційні залежності у концентрованому (а) і розведеному за лігандами (б) розчинах виділення міді (1 а, 1 б), розчинення NdFeB (2 а, 2 б), а також зміна струму контактного обміну j_0 у часі (в). Склад розчинів:

1 а, 1 в – 0,03 М Cu^{2+} ; 0,25М Ni^{2+} ; 0,3 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; 0,75 М $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$; рН 9,0;

1 б, 2 в – 0,045 М Cu^{2+} ; 0,03М Ni^{2+} ; 0,2 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; 0,3 М $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$; рН 9,0;

2 а, 2 б, – відповідні фонові розчини.

Таблиця 2

Параметри осадження
Cu/(Ni-Cu) покриття

Вміст Cu w_{Cu} у покритті	35-85 %
w_{Cu} у сплаві	6-70 %
Товщина, мкм	9-13
j_{Cu} , А/дм ²	0,24-0,44
τ_{Cu} , с	8-20
$j_{(\text{Ni-Cu})}$, А/дм ²	1,2-2,2
$\tau_{(\text{Ni-Cu})}$, с	3-6
Склад електроліту, г/дм ³ :	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6-8
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70-100
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70-110
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	150-240
NH_4Cl	5-10
рН	8,8-9,2

Запропонований технологічний процес осадження мультишарового покриття на поверхні рідкісноземельних магнітів включає такі стадії. Спочатку осаджують підшар сплаву мідь-нікель товщиною 1-2 мкм у розчині модифікованої ванни уловлювання при катодній густині струму

0,3-0,5 А/дм² і перемішуванні. Потім деталі без промивання переносять у робочу ванну і наносять мультишарове покриття Cu/(Ni-Cu) (табл. 2). Деталі промивають у розчині ванни уловлювання, потім у ваннах промивання. Іони Cu^{2+} та Ni^{2+} в системі промивних ванн утилізують у вигляді підшару на деталях, а доочищення стоку здійснюється реагентним способом – зв'язуванням іонів металів, пірофосфату і амонію або в екологічно безпечні осадки, або у ті, що утилізуються ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, MgNH_4PO_4).

У разі необхідності вилучення надлишку іонів металів з модифікованої ванни уловлювання в роботі запропоновано використання електрода з розвиненою майже у 30 разів електрохімічно доступною поверхнею на

основі дротів заданої конфігурації з міцно зчепленим покриттям дендритної структури.

Запропоновано спрощений варіант схеми осадження мультишарового покриття за рахунок періодичного перемішування без застосування програмованого джерела живлення, що дозволяє осаджувати тонкі, до 2 мкм,

покриття з підвищеною адгезією до сталеві основи та низькою поруватістю. Покриття осаджують на постійному струмі, величина якого визначається як

(0,75-1) від j_{np} виділення Cu при перемішуванні. Тоді при періодичному включенні перемішування осаджуються шари Cu. У періоди відсутності перемішування знижується j_{np} і осаджуються шари сплаву ($w_{Cu} \geq 50\%$).

Проведено порівняння схеми, що включає підшар зі сплаву та шар основного мультишарового покриття, з відомою технологією осадження тришарового покриття на поверхню магнітів (нікель, мідь, хімічний нікель). Показано, що осадження мультишарового покриття забезпечує скорочення кількості основних ванн, зниження витрат води (за рахунок зменшення кількості ванн промивання), матеріалів (за рахунок вилучення металів і можливості осадження покриття меншої товщини) і енергоспоживання (за рахунок реалізації способу без підігріву).

Таким чином, запропоновано варіанти технологічної схеми для осадження Cu/(Ni-Cu) покриття на основу з рідкісноземельних магнітів та сталі.

У **додатках** наведено акт випробування властивостей композиційно-модульованих покриттів на НВО «Sinta», довідки про випробування на ТОВ НЦ «Екос» технологічних схем з електролітичним вилученням металів у ванні уловлювання електроліту, а також акт впровадження результатів роботи у навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ «ХП».

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу розробки ресурсозберігаючої технології осадження композиційно-модульованих нікель-мідних покриттів, що проявляють покращені антикорозійні та механічні властивості, міцно зчеплені з електронегативною основою. Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Запропоновано полілігандний пірофосфатно-аміакатний електроліт, який завдяки використанню двох лігандів в електроліті дозволяє істотно загальмувати надходження в електроліт сполук Cu(I), порівняно з аміакатним електролітом, а також збільшити ефективність відновлення іонів нікелю і розчинення нікелевих анодів, порівняно з пірофосфатним електролітом. Встановлено кінетичні закономірності електродних процесів при спільному та роздільному виділенні міді та нікелю. Показано, що граничний струм виділення міді має змішану природу, що у поєднанні з високою буферною ємністю електроліту (0,8-1,0 моль/дм³), призводить до співосадження Cu і Ni з утворенням компактних осадів. Обґрунтовано можливість використання комбінованого анода в умовах періодичної зміни струму і присутності іонів Cl⁻ в оптимальній концентрації 0,1-0,2 М.

2. Запропоновано спосіб вольтамперометричного експрес-аналізу тонких, до 100 нм, шарів нікель-мідних сплавів, який полягає у анодному розчиненні покриття у аміачно-гліцинатно-хлоридному розчині при рН 10-11 з прискоренням розгортання потенціалу в області потенціалів пасивації нікелю, що дозволяє селективно розчинити мідь і нікель зі сплаву.

3. Встановлено механізм зародкоутворення у системі Cu-Ni в пірофосфатно-аміакатному електроліті. При осадженні міді на нікелі процес

зародкоутворення описується моделлю миттєвого утворення та росту 2D кристалів з кінетичним контролем і 3D кристалів з дифузійним контролем. Математична модель процесу осадження нікелю на міді, одержана шляхом нелінійної інтерполяції експериментальних даних, включає миттєве формування і ріст 2D зародків з кінетичним контролем, а також миттєве і прогресуюче утворення і ріст 3D кристалів з кінетичним контролем. Розрахунки за цими моделями показали, що поверхнева концентрація зародків міді становить $1,0-1,8 \cdot 10^{7,0} \text{ см}^{-2}$ в залежності від потенціалу осадження. Середня товщина цілісного шару 3D кристалів міді не перевищує 1,5 нм, а фрактальна розмірність дорівнює 2, що вказує на формування гладкого шару.

4. Виявлено, що у залежності від умов формування мікротвердість покриттів Cu/(Ni-Cu) за Віккерсом знаходиться в діапазоні 400-800 HV. Максимум мікротвердості спостерігається при співвідношенні товщин складових шарів $d_{\text{Ni-Cu}}:d_{\text{Cu}} = 1,8-2,5$ та товщині бішару 40-60 нм. Внутрішні напруження покриттів Cu/(Ni-Cu) нижчі за їх значення для нікелевих покриттів, зніжуються при збільшенні товщини і при товщині 10 мкм складають 160-175 МПа. Покриття характеризується порівняно високою пластичністю. Поруватість мультишарових покриттів на 2 порядки нижча за поруватість нікелевого покриття і зменшується при збільшенні товщини шарів міді. Покриття товщиною 7 мкм мають поруватість $1,6 \cdot 10^{-6} \%$ і коефіцієнт захисту сталі 08 КП у синтетичній морській воді при природній аерації (без перемішування) становить 98,6 %. СЕМ-аналіз морфології поверхні мультишарових покриттів виявив глобулярну структуру конгломератів дрібних зерен. Середній розмір зерна, оцінений за розміром області когерентного розсіювання, становить 6 нм.

5. Встановлено, що особливістю поведінки зразків рідкісноземельних магнітів є збільшення корозійної стійкості і зменшення швидкості контактного обміну у електроліті, що містить іони амонію. Корозійна стійкість рідкісноземельних магнітів зростає при збільшенні рН пірофосфатно-амонійного розчину. Швидкість контактного витіснення міді електронегативною основою рідкісноземельного магніту зменшується в приблизно 3 рази при нанесенні підшару з розведеного за вмістом лігандів розчині, у якості якого доцільно використовувати розчин модифікованої ванн уловлювання. Це забезпечує міцне зчеплення покриття з основою і зниження поруватості покриття. Порівняно з трьохшаровим покриттям на рідкісноземельних магнітах запропонований технологічний процес спрощується, дозволяє економити ресурси за рахунок відсутності необхідності в нагріванні розчинів, утилізації металів із промивних вод і зменшення кількості ванн гальванічної лінії. Продуктивність вилучення металів з ванн уловлювання зростає майже у 30 разів з використанням електрода з електрохімічно доступною розвиненою поверхнею.

6. Властивості мультишарових покриттів з позитивними результатами випробувано на замовлення НВО «Sinta» (м. Харків). Успішне використано ресурсозберігаючі технології одержання покриттів у НЦ «Екос» (м. Харків). Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Майзеліс А.А. Электроосаждение слоистых наноструктур на основе никеля из моно-ванн / Л.В. Трубникова, В.М. Артеменко, А.А. Майзеліс, Ю.В. Ильяшенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 15. – С. 105–108.

Здобувачем досліджено процес формування мультишарового покриття на основі міді та нікелю з аміакатної моно-ванни та показано почергове розчинення складових шарів покриття.

2. Майзеліс А.А. Анодное растворение сплава Cu-Ni в аммиачно-глицинатном растворе / Б.И. Байрачный, А.А. Майзеліс, Л.В. Трубникова // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – №21. – С. 86–90.

Здобувачем досліджено анодне розчинення покриттів з міді, нікелю та їх сплавів у низькій розчині, зроблено висновок про оптимальний склад розчину для вольтамперометричного аналізу.

3. Майзеліс А.О. Вплив співвідношення концентрацій сполук міді і нікелю на катодний процес в аміачно-пірофосфатному електроліті / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубникова // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 30. – С. 116–120.

Здобувачем встановлено вплив співвідношення концентрацій іонів купруму та нікелю у електроліті на якість покриттів.

4. Майзеліс А.А. Использование первой ступени очистки промывных вод гальванической линии никелирования для нанесения подслоя на обрабатываемые детали / Л.В. Трубникова, Б.И. Байрачный, А.А. Майзеліс // Вода и экология. Проблемы и решения. – Санкт-Петербург: ЗАО “Водопроект Гипрокоммун-водоканал”. – 2010. – № 1, 2. – С. 3–11.

Здобувачем представлені експериментальні дані, отримані при електролізі у розведених пірофосфатно-аміакатних розчинах.

5. Майзеліс А.О. Розчинення мідних і нікелевих анодів у пірофосфатно-аміачних електролітах / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубникова // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 52. – С. 55–59.

Здобувачем досліджено розчинення мідних та нікелевих анодів у пірофосфатно-аміакатних електролітах, визначено вплив концентрації іонів хлору.

6. Майзеліс А.А. Электрохимическое формирование медно-никелевых наноламинатов в аммонийно-пирофосфатном растворе / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТИ. – 2011. – № 4(2). – С. 42–44.

Здобувачем досліджено електродні процеси у монолігандних та полілігандних електролітах, обґрунтовано вибір лігандів.

7. Майзеліс А.А. Влияние избытка аммиака на выделение меди и никеля на вращающемся дисковом электроде / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2011. – № 65. – С. 11–14.

Здобувачем одержано та проаналізовано вплив перемішування на виділення міді та нікелю в аміакатних електролітах.

8. Майзеліс А.А. Влияние архитектуры мультислойных покрытий Cu/(Ni-Cu) на их пористость / А.А. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков: ЧП «Технологический Центр». – 2012. – № 2/5 (56). – С. 4–6.

Здобувачем одержано мультишарові покриття та встановлено зв'язок умов їх формування та поруватості.

9. Майзеліс А.А. Циклическая вольтамперометрия на никеле в пирофосфатно-аммонийном электролите / А.А. Майзеліс, Л.В. Трубнікова, В.М. Сорочинский // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 32. – С. 10–14.

Здобувачем одержано циклічні вольтамперні залежності на нікелі у полілігандному електроліті та зроблено висновок про первинне розчинення нікелю у вигляді сполук, що пасивують.

10. Майзеліс А.А. Равномерность мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий по толщине / А.А. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова, В.Н. Иващенко, В.М. Сорочинский // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков: ЧП «Технологический Центр». – 2012. – № 4/5 (58). – С. 21–24.

Здобувачем одержано мультишарові покриття у комірці Хула та зроблено висновок про вплив архітектури покриття на його рівномірність по товщині.

11. Majzelis A.A. The effect of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their microhardness / A.A. Majzelis, B.I. Bairachniy, L.V. Trubnikova, V.A. Savitsky / Functional Materials. – Kharkiv: ISMA STC “Institute of Single Crystals”. – 2012. – Vol. 19. – № 2. – P. 238–244.

Здобувачем одержано покриття Cu/(Ni-Cu), визначено їх мікротвердість та встановлено залежність мікротвердості від архітектури покриття.

12. Майзеліс А.А. Антикоррозионные и механические свойства мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий / А.А. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова // Сборник статей «Свиридовские чтения». – Минск: БГУ. – 2012. – Вып. 8. – С. 85–93.

Здобувачем визначено вплив умов формування мультишарового покриття на його корозійну стійкість, поруватість та мікротвердість.

13. Майзеліс А.О. Пат. 79556 Україна, МПК⁶ С 25 D 3/56, С 25 D 5/10. Спосіб одержання захисно-декоративних багатошарових покриттів / Л.В. Трубнікова, Б.І. Байрачний, В.О. Савченко, А.О. Майзеліс; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № а200509969; заяв. 24.10.2005; опубл. 25.06.2007, Бюл. №9.

Здобувачем запропоновано використовувати періодичне перемішування для формування мультишарового покриття.

14. Майзеліс А.О. Пат. 89563 Україна, МПК⁹ С 25 В 11/00, С 25 D 3/38. Спосіб виготовлення мідного електрода / Л.В. Трубнікова, Б.І. Байрачний, А.А. Майзеліс, М.О. Першин; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № а200804305; заяв. 07.04.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. №3.

Здобувачем запропоновано спосіб багаторівневого розвинення поверхні.

15. Майзеліс А.О. Пат. 92430 Україна, МПК С 25 D 3/56, С 25 D 5/10, С 25 D 7/00, С 25 D 3/02. Спосіб електроосадження нікель-мідного покриття на магніт NdFeB / А.О.Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В.Трубнікова, О.Ю. Девізенко;

заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № а200912231; заяв. 27.11.2009; опубл. 25.10.2010, Бюл. №20.

Здобувачем запропоновано склад електролітів та режими програмованого електролізу для нанесення мультишарових покриттів Cu/(Ni-Cu).

16. Майзеліс А.О. Пат. на кор. мод. № 63867 Україна, МПК⁹ G 01 N 27/42, G 01 N 27/48. Спосіб визначення складу покриття, що містить нікель і мідь / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201103014; заяв. 14.03.2011; опубл. 25.10.2011, Бюл. №20.

Здобувачем обґрунтовано склад електроліту, режим електролізу для аналізу методом анодної вольтамперометрії складу покриття зі сплавів Cu та Ni.

17. Майзеліс А. Анодна поведінка міді і нікелю в пірофосфатно-аміачних розчинах / А. Майзеліс // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17–19 квіт. 2012: тези доп. – Харків, 2012. – С. 53.

Здобувачем досліджено анодну поведінку міді та нікелю у пірофосфатно-аміачному електроліті при періодичній зміні струму.

18. Майзеліс А.А. Циклическая вольтамперометрия в растворах, содержащих комплексы меди / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубнікова // Международная научная конференция по аналитической химии и экологии, 6–8 окт. 2010 г. : матер. – Алматы: КазНУ, 2010. – С. 144–145.

Здобувачем одержано ЦВА залежності на Cu і Pt у різних розчинах.

19. Майзеліс А.А. Извлечение меди и никеля из сточных вод, содержащих ионы аммония и пирофосфата / Л.В. Трубнікова, Б.И. Байрачний, А.А. Майзеліс // [електронний ресурс] Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. IX Междунар. конф., (Харков, 28–29 марта 2012 г.). – Харьков: Экоинформ. – 2012. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM).

Здобувачем одержано дані щодо вилучення металів з розведених пірофосфатно-аміакатних розчинів.

20. Maizelis A.A. Electrochemical Formation of the Multilayer Cu/Ni Deposits / L.V. Trubnikova, B.I. Bayrachniy, V.O. Savchenko, A.A. Maizelis // XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 23–28 Sept. 2007: abstract Book. – Moscow: Granitsa, 2007. – V. 2. – P. 559.

Здобувачем одержано серію мультишарових покриттів та виконано виміри їх мікротвердості.

21. Майзеліс А.А. Использование ванн улавливания гальванических линий меднения и никелирования для нанесения многослойных медно-никелевых покрытий / Л.В. Трубнікова, Б.И. Байрачний, А.О. Майзеліс // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: I Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева, 29–30 сентября 2009 г.: тезисы докл. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 173.

Здобувачем отримано покриття Cu/(Ni-Cu) у розведених електролітах і визначено міцність зчеплення їх з основою з вуглецевої сталі.

22. Майзеліс А.А. Электрохимическое формирование многослойных покрытий (Cu-Ni)/(Ni-Cu) / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубнікова // Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии, 26–28

мая 2010 г.: тезиси докл. – Алматы: АО НЦНТИ, 2010. – С. 197.

Здобувачем досліджено властивості мультишарового покриття у залежності від товщини складових шарів.

23. Maizelis A.A. The influence of multilayered copper-nickel coatings formation circumstances on the corrosion resistance and mechanical properties / L.V. Trubnikova, B.I. Bayrachny, A.A. Maizelis // Electrochemical Technologies and Materials for 21st century: 9th International Frumkin Symposium, 24–29 Oct. 2010: abstracts. – Moscow: ИФХЭ РАН, 2010. – С. 172.

Здобувачем синтезовано мультишарові покриття Cu/(Ni-Cu) у різних режимах електролізу, визначено їх корозійну стійкість, мікротвердість.

24. Maizelis A.A. Corrosion behavior of sintered NdFeB magnets alloyed with cobalt and dysprosium / B.I. Bayrachny, A.M. Bovda, A.A. Maizelis, L.V. Onischenko, L.V. trubnikova // Electrochemical Technologies and Materials for 21st century: 9th International Frumkin Symposium, 24–29 Oct. 2010: abstracts. – Moscow: ИФХЭ РАН, 2010. – Р. 190.

Здобувачем одержано корозійні діаграми для магнітів у різних комплексних розчинах.

25. Майзеліс А.А. Коррозионное поведение NdFeB магнитов в различных средах / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний // Хімічні проблеми сьогодення: IV Всеукр. наук. конф. студ., асп. і мол. вчених, 16–18 бер. 2010 р.: тези доп. – Донецьк: «Ноулідж» (донецьке відділення), 2010. – С. 190.

Здобувачем проведено поляризаційні вимірювання, на підставі яких визначено корозійну стійкість магнітів без та з мультишаровим покриттям.

26. Майзеліс А.О. Властивості мультишарового покриття (Cu-Ni)/(Ni-Cu) на магнітах Nd-Fe-B / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова // Молодіжний електрохімічний форум: наук.-техн. конф, 21–24 вер. 2010 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 76.

Здобувачем досліджено кінетику контактного обміну іонів металу у електроліті та електронегативною основою, визначено властивості мультишарових покриттів, осаджених на магніти NdFeB.

27. Майзеліс А.О. Анодне розчинення нікелю у пірофосфатних розчинах / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний // Сучасні проблеми хімії: XI Всеукр. конф. студ. та асп., 19–21 травня 2010 р.: тези доп. – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2010. – С. 20.

Здобувачем досліджено анодне розчинення нікелю у пірофосфатному електроліті, визначено оптимальну концентрацію іонів хлору.

28. Maizelis A.A. Features of nucleation during electrochemical formation of Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy, L.V. Trubnikova // XIX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, 25-30 Sept. 2011. : abstracts. – Volgograd: JSC “Alliance “Jugpoligrafizdat”, 2011. – V. 4. – P. 85.

Здобувачем встановлено механізм зародкоутворення у системі Cu-Ni.

29. Майзеліс А.А. Циклические вольтамперограммы на меди и платине в растворах, содержащих ионы аммония и пирофосфата / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубнікова // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 27 чер.–1 лип. 2011 р.: тези

доп. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2011. – С. 267.

Здобувачем одержано та проаналізовано ЦВА залежності на Cu та Pt у електролітах, що містять іони амонію та пірофосфату.

30. Майзеліс А.О. Електроосадження композиційно-модульованих покриттів (Cu-Ni)/(Ni-Cu) на рідкісноземельні магнети NdFeB / А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, Л.В. Трубнікова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XIX Міжнар. наук.-практ. конф., 01–03 чер. 2011 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – Ч. II. – С. 251.

Здобувачем обґрунтовано вибір електроліту для формування мультишарового покриття, визначено параметри кінетики контактного обміну в електроліті і в розведеному розчині, що моделює ванну уловлювання.

31. Maizelis A.A. The influence of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their corrosion and mechanical properties / A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy, L.V. Trubnikova // Sviridov Readings 2012: book of abstracts of 4-th International Conference on Chemistry and Chemical Education, 9–13 April, 2012. – Minsk: «Publishing Center of BSU», 2012. – P. 58.

Здобувачем виявлено залежність корозійних та механічних властивостей мультишарових покриттів від їх архітектури.

32. Майзеліс А. Электрoхимическое формирование Cu/(Ni-Cu) мультишарових покриттів / А. Майзеліс // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17–19 квітня 2012 р.: тези доп. – Харків, 2012. – С. 53.

Здобувачем проаналізовано варіанти осадження покриттів Cu/(Ni-Cu), представлено результати експериментального вивчення їх властивостей.

АНОТАЦІЇ

Майзеліс А.О. Електрохімічне формування композиційно-модульованих покриттів на основі нікель-мідних сплавів. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2013 р.

Дисертація присвячена розробці ресурсозберігаючої технології електроосадження композиційно-модульованих нікель-мідних покриттів, що проявляють поліпшену корозійну та механічну стійкість. Методом лінійної та циклічної вольтамперометрії на обертовому дисковому та стаціонарному електродах встановлено кінетичні закономірності процесів роздільного та спільного виділення міді та нікелю з моно- і полілігандних електролітів системи Cu^{2+} - Ni^{2+} - $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - Cl^- . Показано, що змішана природа граничного струму виділення міді та висока буферна ємність електроліту дозволяють одержувати компактні осади в області співосадження її з нікелем. Запропоновано спосіб експрес-аналізу тонких шарів Ni-Cu сплавів. Встановлено механізм зародкоутворення при осадженні шарів покриттів. Запропоновано умови використання комбінованих Ni-Cu анодів. Встановлено зв'язок умов нанесення мультишарових покриттів з їх антикорозійними і

механічними властивостями. Запропоновано ресурсозберігаючу технологію нанесення мультишарових Cu/(Ni-Cu) покриттів, що забезпечує механічний і антикорозійний захист поверхні рідкісноземельних магнітів та сталей.

Ключові слова: композиційно-модульоване покриття, програмований електроліз, мультишарове покриття, нікель-мідний сплав, корозійна стійкість, мікротвердість.

Майзеліс А.А. Электрохимическое формирование композиционно-модулированных покрытий на основе никель-медных сплавов. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2013 г.

Диссертация посвящена разработке ресурсосберегающей технологии электроосаждения композиционно-модулированных никель-медных покрытий, обладающих улучшенной коррозионной и механической стойкостью.

Методом линейной и циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом и стационарном электродах установлены кинетические закономерности процессов отдельного и совместного выделения Cu и Ni из моно- и полилигандных электролитов системы Cu^{2+} - Ni^{2+} - $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - Cl^- . Показано, что полилигандный электролит позволяет повысить эффективность электролиза как за счет облегчения разряда ионов никеля по сравнению с пирофосфатным электролитом, так и за счет снижения доли побочных реакций при выделении Cu, по сравнению с аммиачным электролитом. Смешанная природа предельного тока выделения меди в сочетании с высокой буферной емкостью электролита позволяют получать компактные осадки в области соосаждения ее с Ni. Установлена возможность растворения в заданной степени окисления комбинированных Cu-Ni анодов в слабощелочной среде в условиях периодически меняющейся плотности тока и присутствия 0,1-0,2 М Cl^- , за счет репассивации Ni и пассивации Cu анодов. Предложен способ экспресс-анализа тонких, до 100 нм, слоев Cu-Ni сплавов методом анодной вольтамперометрии в аммиачно-глицинатно-хлоридном растворе с ускорением развертки потенциала в области пассивации никеля. Установлен механизм нуклеации при осаждении слоев Cu на Ni и слоев Ni на Cu. Предложены математические модели, адекватно описывающие хроноамперограмму этого процесса. Расчеты по предложенным этим моделям показали, что, в зависимости от потенциала осаждения, поверхностная концентрация зародышей Cu составляет $1,0-1,8 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Усредненная толщина сплошного слоя 3D кристаллов составляет 1,5 нм, фрактальный параметр, равный 2, указывает на формирование плотных слоев. Установлена связь условий

нанесения мультислойных покрытий с их свойствами. Показано влияние архитектуры покрытия на пористость, коррозионную стойкость, микротвердость, внутренние напряжения, пластичность, равномерность покрытия по толщине. Максимальное значение микротвердости композиционно-модулированных покрытий наблюдается при толщине бислоя 40-60 нм и $d_{\text{Ni-Cu}}:d_{\text{Cu}} = 1,8-2,5$. При

этом покрытия остаются более пластичными, чем никелевые, их внутренние напряжения ниже, чем никелевых покрытий и составляют 160–175 МПа при толщине 10 мкм. Пористость покрытия толщиной 7 мкм составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ %. СЭМ-анализ морфологии поверхности покрытий показал глобулярную структуру конгломератов мелких зерен. Средний размер зерна, оцененный по размеру области когерентного рассеяния, составляет 6 нм. Выявлены коррозионные свойства редкоземельных магнитов в различных средах, показана их большая устойчивость в среде полилигандного электролита. Для обеспечения прочности сцепления покрытия с основой предложено наносить подслои из разбавленного по лигандам электролита, в котором скорость контактного обмена снижается приблизительно в 3 раза. Предложенная технология нанесения Cu/(Ni-Cu) покрытий обеспечивает механическую и антикоррозионную защиту деталей, способствует энерго- и ресурсосбережению.

Успешные испытания свойств мультислойных покрытий на НПО «Sinta» (г. Харьков) и разработанных технологий осаждения мультислойных покрытий и очистки промывных вод с извлечением металлов в ванне улавливания на ТОВ ННЦ «Экос» (г. Харьков) показали их высокую эффективность. Результаты исследований используются в учебном процессе кафедры технической электрохимии НТУ «ХПИ».

Ключевые слова: композиционно-модулированное покрытие программируемый электролиз, мультислойные покрытия, никель-медный сплав, коррозионная стойкость, микротвердость.

Maizelis A.A. Electrochemical formation of composition-modulated coatings based on nickel-copper alloys. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2013.

The thesis deals with the development of resource-saving technologies of the nickel-copper compositionally modulated electrodeposited coatings with improved corrosion and mechanical resistance. The method of linear and cyclic voltammetry on the stationary and rotating disk electrodes is used for establishing the kinetic laws of copper, nickel and copper-nickel alloys electrodeposition from mono- and polyliganded electrolyte system $\text{Cu}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-NH}_4^+(\text{NH}_3)\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$. It is shown that the mixed nature of the copper electrodeposition limited current and the high buffer capacity allows obtaining the compact coatings in the region of its codeposition with nickel. The method for rapid analysis of the composition of thin layers of Ni-Cu alloys is proposed. The mechanism of nucleation during the coating layers deposition is found. The conditions for the combined copper-nickel anodes exploitation are established. The correlation of the parameters of the multilayer coatings electrodeposition with their corrosion and mechanical properties is shown. A resource-saving technology of multilayer nickel-copper coatings electrodeposition, which provides mechanical and corrosion protection of rare earth magnets is offered.

Keywords: composition-modulated coating, programmed electrolysis, multilayer coating, nickel-copper alloy, corrosion resistance, microhardness.

MAZ

Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП”
Пітак Я.М.

Підписано до друку 24.04.2013 р. Формат 60x84 1/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умов. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Зам. № 124074

Надруковано у ФОП Ізраїлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
