

THE INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF THE COMPOSITE COATING Sn-Ni-TiO₂

Melnik O. G., Makyeyeva I. S.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-
Danchenko, 2, 01011*

Nanosized titanium dioxide is synthesized by direct oxidation of powdered titanium. Its influence on the cathodic polarization of the processes of electrochemical deposition of Sn, Ni and Sn – Ni alloy in a fluoride-chloride electrolyte is established. The effect of the pH of the electrolyte on its stability and the quality of the resulting coatings is shown. It was found that the deposition process should be carried out in the electrolyte pH range 3.0 ± 0.1 and current density 1.0 ± 0.1 A/dm². It is shown that the introduction of 2 g/dm³ of titanium dioxide into the electrolyte leads to its incorporation into the coating composition. The morphology and phase composition of the obtained coatings were studied.

Keywords: electrochemical coating, electrolyte, polarization, microstructure.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ Sn-Ni-TiO₂

Мельник А. Г., Макеева И. С.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, ул.
Немировича-Данченко, 2, 01011*

Установлено влияние наноразмерного диоксида титана, синтезированного прямым окислением порошкообразного титана, на катодную поляризацию процессов электрохимического осаждения Sn, Ni и сплава Sn–Ni во фторидно-хлоридном электролите. Показано влияние pH электролита на его стабильность и качество получаемых покрытий. Установлено, что процесс осаждения целесообразно проводить в диапазоне pH электролита 3.0 ± 0.1 и плотности тока 1.0 ± 0.1 А/дм². Показано, что введение в электролит 2 г/дм³ диоксида титана приводит к его внедрению в состав покрытия. Изучены морфология и фазовый состав полученных покрытий.

Ключевые слова: электрохимическое покрытие, электролит, поляризация, микроструктура.

В последнее время одним из перспективных направлений исследований является получение нанокompозитных покрытий с различным внедрением

частиц. В качестве инертной фазы могут выступать SiC [1], Al₂O₃[2, 3], TiN [4], TiO₂[5–7], углеродные нанотрубки (УНТ) [8] и полимеры, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилен (ПЭ) [9, 10]. Наноструктурный TiO₂ – активный фотокатализатор, способный под воздействием мягкого ультрафиолетового излучения (солнечный свет, UVA лампа) стимулировать химические реакции разложения органических соединений. Следует отметить, что оксид титана, который встречается в природе в различных модификациях (анатаз, рутил, брукит) как правило, не является фотокатализатором. Для получения фотокаталитических свойств TiO₂ должен быть синтезирован в определенных условиях и иметь наноразмерную структуру. В настоящий момент известно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают наноразмерные частицы TiO₂ от 10 до 50 нм.

Для синтеза фотокаталитического наноструктурного TiO₂ существуют различные методы. Однако большинство методов позволяют получать только порошкообразный фотокатализатор, применение которого ограничено. В связи с этим основной акцент делается на создание покрытий с наноструктурным TiO₂. Изучены композиционные покрытия на основе цинка, меди, олова, никеля: Zn-TiO₂ [5, 6] и Ni-Zn-TiO₂ [7], Cu-Sn-TiO₂ [11], Ni-TiO₂ [12]. Введение TiO₂ во всех исследованных составах способствует увеличению микротвердости в 1.5–2 раза, осаждаются покрытия с более компактной структурой, повышенными антикоррозионными свойствами, износостойкостью.

Использование TiO₂ изучено в ряде покрытий, но нет сведений о его использовании в композиционных покрытиях на основе сплава олово-никель.

Целью настоящего исследования является получение покрытия олово-никель-диоксид титана и изучение его свойств.

Методика эксперимента

Наноразмерный диоксид титана синтезировали прямым окислением порошкообразного металлического титана по методике [13]. В результате этого синтеза получают смесь двух полиморфных модификаций диоксида титана –

анатаза и рутила, который имеет размер частиц 30–50 нм. Композиционное покрытие никель-олово-диоксид титана получали электрохимически из фторидно-хлоридного электролита, (г·дм⁻³): NiCl₂·6H₂O – от 250 до 300; SnCl₂·2H₂O – от 45 до 50; NH₄F – 60 при температурах 50°C и 70°C и плотности тока 1 А/дм². Содержание диоксида титана в электролите составляло 1–2 г/дм³. Толщина покрытия: 9 мкм. Термостатирование ячейки осуществляли при помощи водяной бани БВ-04. Аноды оловянные и никелевые пластины, взятые в соотношении 1:5. В качестве подложки использовали медь марки М0.

Поляризационные зависимости снимали с помощью потенциостата IPC-Pro М при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный, вспомогательным электродом служила платина. Измерения осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (прибор JEOL JSM–5610 LV). Элементный состав покрытий и порошка TiO₂ определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Фазовый состав полученных покрытий и порошка TiO₂ изучали методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеивания (КСКР).

Результаты исследований

Установлено, что осаждение равномерных блестящих серых покрытий Ni – Sn с плотноупакованной структурой без дендритов происходит из электролита с рН, равным 3.0 ± 0.1 , оптимальная плотность составляет 1.0 А·дм⁻². При повышении плотности тока более 1.0 А·дм⁻² в покрытиях появляются трещины и черные полосы на поверхности. При уменьшении значения рН до 2.0–2.5 покрытия практически перестают осаждаться, интенсифицируется выделение водорода и рост дендритов на поверхности катода. Повышение значения рН выше 3.0 нецелесообразно, так как вводимый диоксид титана агломерирует и седиментирует. Электроосаждение индивидуальных покрытий никель и олово из электролитов того же состава при

плотности тока $1.0 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ не позволяет сформировать качественного покрытия. Никелевые покрытия имеют мелкокристаллическую структуру, при этом имеют черный, не характерный для данного металла, цвет. Оловянные покрытия, полученные из фторидно-хлоридного электролита, имеют игольчатую структуру, растут нитевидные кристаллы, что характерно для электролитов никелирования в отсутствии поверхностно-активных веществ.

Введение в электролит TiO_2 приводит к незначительному формированию дендритов на поверхности покрытия. В целом получают сплошное покрытие с красивым внешним видом и качественными декоративными свойствами (рис. 1).

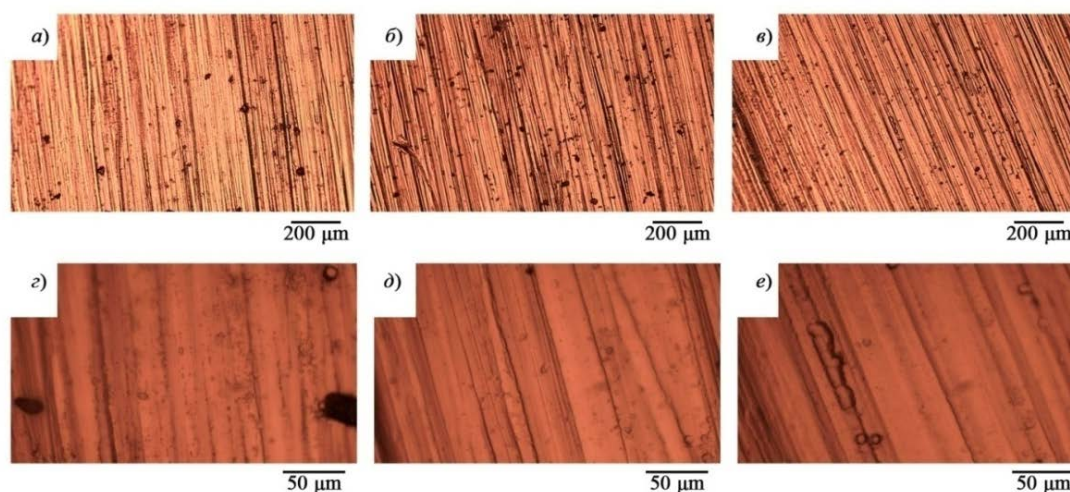


Рис. 1. Оптические микрофотографии поверхности покрытий никель-олово, полученные из фторидно-хлоридного электролита при концентрации TiO_2 в растворе, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$: *a, z* – 0; *б, д* – 1; *в, e* – 2

Сплав Ni–Sn (рис. 2) осаждается начиная с потенциала $(-0.22) \text{ В}$ при значении pH 2 и температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ при этом наблюдается активное выделение водорода. Увеличении значения pH до 3 сдвигает потенциал начала осаждения в область более электроотрицательных значений $(-0.30) \text{ В}$. При аналогичном значении ($\text{pH}=3$) и повышении температуры до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение катодной поляризации и сплав Ni–Sn начинает осаждаться при $(-0.25) \text{ В}$.

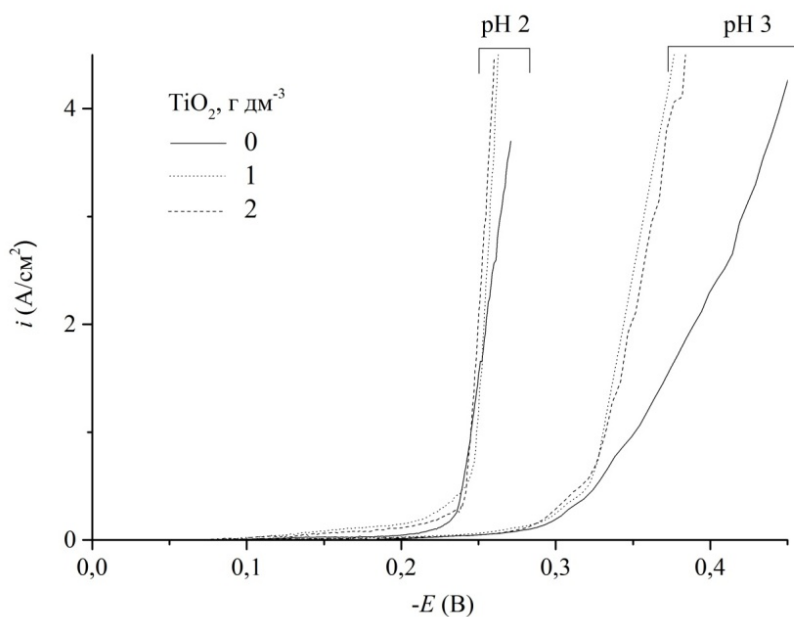


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые медного электрода при нанесении покрытия Sn–Ni из фторидно-хлоридного электролита без добавки и с добавкой диоксида титана

Представленные поляризационные зависимости свидетельствуют о возможности варьирования свойств покрытия посредством изменения поляризационных характеристик раствора. При добавлении в электролит диоксида титана электроосаждение покрытия происходит с меньшей поляризацией, что свидетельствует об облегчении протекания процесса электроосаждения в присутствии второй фазы.

Состав, температура и уровень pH оказывают влияние на выходы по току. Введение диоксида титана в электролиты приводит к незначительному изменению выхода по току. При 70°C выход по току сплава составляет 74.7 % и уменьшается до 71.1 % при введении TiO_2 , что связано со смещением поляризационной кривой в электроотрицательную область и увеличением доли тока на процесс выделения водорода.

Согласно данным элементного анализа, установлено, что введение в электролиты 2 г/дм^3 диоксида титана приводит к его внедрению в состав покрытий. В покрытии Sn–Ni содержание TiO_2 составляет 0.7 ат. %.

Спектры КРС Sn–Ni–TiO₂ покрытий и характерные участки исследуемой поверхности показали спектральное распределение, характерное для диоксида титана [14]. Спектры покрытия Sn–Ni, полученные из электролитов с добавкой диоксида титана, содержат отдельно стоящую полосу с максимумом при 146 см⁻¹[15], что можно связать с включением анатаза в покрытие.

Выводы

1. Определены условия получения композиционного покрытия олово–никель–диоксид титана.
2. Показано принципиальное влияние рН электролита на его стабильность и качество.
3. Изучены морфология и фазовый состав покрытия.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке Белорусского государственного технологического университета.

Литература

- [1] Gyftou, P. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites / P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. P. 5910–5916.
- [2] Thiemig, D. Influence of ethanol on the electrocodeposition of Ni/Al₂O₃nanocomposite films / D. Thiemig, A. Bund // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P 4164–4170.
- [3] Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites / D. Thiemig, R. Lange, Andreas Bund // *ElectrochimicaActa*. 2007. V. 52.P. 7362–7371.
- [4] Nanocomposite Ni–TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition / Fa-feng Xia, Meng-hua Wu, Fan Wang, Zhen-yuanJia, Ai-leng Wang // *Current Applied Physics*. 2009. V. 9. P. 44–47.
- [5] Frade T. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films / T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira // *Surface & Coatings Technology*. 2010. V. 204.P. 3592–3598.
- [6] Camargoa, Magali K. Ultrasound assisted electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ coatings / Magali K. Camargoa, Ignacio Tudelab, UdoSchmidta, Andrew J. Cogleyb, Andreas Bund // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 198.P. 287–295.

[7] Katamipour, A. Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni–Zn–TiO₂ nanocomposite coatings / A. Katamipour, M. Farzam, I. Danaee // *Surface & Coatings Technology*. 2014. V. 254 P. 358–363.

[8] Gia Vu Pham, Anh Truc Trinh, Thi Xuan, Hang To, Thuy Duong Nguyen, Thu Trang Nguyen¹, Xuan Hoan Nguyen, Incorporation of Fe₃O₄/CNTs nanocomposite in an epoxy coating for corrosion protection of carbon steel, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V.5. P. 035016–035022.

[9] Ha, H.T. Mechanical and corrosion resistance properties of TiO₂ nanoparticles reinforced Ni coating by electrodeposition / H.T. Ha, C.T. Anh, N.T. Ha and D.T. Cao // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. V. 187, 012083

[10] Low, C.T.J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // *Surf. Coat. Technol.*, vol. (2006), p.371

[11] Lixia, Ying Effect of TiO₂ Sol on the Microstructure and Tribological Properties of Cu-Sn Coating / Ying Lixia, Li Zhenghui, Wu Ke, Lv Xiupeng, Wang Guixiang // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. V. 46, Iss. 10. P. 2801–2806.

[12] Sadeghi, A. Morphological, mechanical, corrosion and hydrogen permeation characteristics of Ni-nano-TiO₂ composite coating compared to Ni electrodeposited on low carbon steel / Amir Sadeghi, R. Khosroshahi, Z. Sadeghian // [Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques](#). 2011. V. 5, Iss. 1, P. 186–192.

[13] Kovalenko I.V., Chernenko L.V., Khainakov S.A., Lysin V.I., Andriyko A.A. Synthesis and physicochemical properties of nanodispersed oxides of titanium, stannum, tantalum // *Ukr. chem. zhurn.* 2008. V. 74. № 3–4. P. 52–54.

[14] Yang L., Wu W., Zhao Y. Effect of TiO₂ Particles on Normal and Resonance Raman Spectra of Coumarin 343: a Theoretical Investigation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 10910–10918.

[15] Pyanko A. V., Makarova I. V., Kharitonov D. S., Makyeyeva I. S., Alisienok O. A., Chernik A. A. Tin-Nickel-Titania Composite Coating. *J. Inorganic Materials*. 2019, 55 (6), pp. 568-575.