

УДК 544.654.2:546.74

И. В. Антихович, аспирант (БГТУ); **С. М. Крупник**, студент (БГТУ);
А. А. Черник, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Исследован процесс электроосаждения никеля из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме при пониженной температуре. Применение импульсного режима электролиза позволяет увеличить рабочую плотность тока до 9 A/dm^2 , получить наноструктурированное никелевое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм. Полученные данные показывают, что применение импульсного электролиза позволяет уменьшить пористость при толщинах покрытия до 20 мкм.

The process of electrodeposition of nickel from acetate-chloride electrolyte in a pulsed mode at low temperature is investigated. It is established that application of pulsed electrolysis mode allows to increase the working current density of up to 9 A/dm^2 . A nanostructured nickel coating with a maximum size of crystallites of 200 nm is obtained. The results show that the use of pulsed electrolysis to reduce porosity in thicknesses of coating up to 20 microns.

Введение. Импульсные и реверсные токи находят все более широкое распространение в области гальванотехники [1]. Это обуславливается широкими возможностями для управления структурой, свойствами и качеством получаемых покрытий, включая внешний вид, а также возможность интенсификации процессов осаждения по сравнению с традиционным электролизом. Импульсный электролиз позволяет получать наноструктурированные покрытия, которые обладают свойствами, отличными от свойств покрытий с обычным размером зерна [2, 3].

Преимущество применения импульсного режима электролиза состоит в наибольшей гибкости процесса, которая обусловлена появлением значительно большего количества независимых параметров, контролирующих процесс осаждения (импульсы и паузы, катодные и анодные плотности тока) по сравнению с электролизом без наложения пауз. Это расширяет возможности управления процессом и позволяет получать покрытия с требуемыми свойствами.

Импульсный электролиз является перспективным методом осаждения покрытий, так как позволяет в ряде случаев совершенствовать технологический процесс, не модифицируя состав электролита. Подбор соотношений импульсов и пауз в некоторых случаях позволяет избежать добавления дорогостоящих добавок. Это способствует упрощению состава электролита, лучшему управлению процессом, облегчает очистку сточных вод, а также дает преимущества с точки зрения возможности повторного использования солей металлов в гальваническом процессе [4].

Основным недостатком наиболее часто используемых в настоящее время в промышленности электролитов для получения никелевых покрытий является повышенная до $45\text{--}55^\circ\text{C}$ температура. Это приводит к дополнительным энергетическим затратам при осаждении по-

крытий, испарению электролита, а следовательно, необходимости постоянной корректировки состава. Кроме того, в технологическом процессе нужно учитывать время на разогрев ванны до необходимой температуры [5].

Наиболее часто используемой буферной добавкой при никелировании является борная кислота, которая входит в состав многих кислых электролитов. Более действенными буферными добавками считаются соли уксусной кислоты. Кроме того, ацетат-анионы и ионы аммония образуют с никелем комплексные соединения типа $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ [6], что способствует повышенной буферной емкости и позволяет поддерживать pH постоянным в прикатодной области. Комплексообразование при катодном выделении металлов традиционно применяется для регулирования как скоростей стадии разряда и кристаллизации, так и качества катодного осадка. Данный электролит позволяет получать никелевые покрытия при комнатной температуре [7–9].

Целью данной работы являлось исследование процесса электроосаждения никеля из ацетатно-хлоридных электролитов в импульсном режиме при пониженной температуре.

Основная часть. В качестве буферной добавки в электролите никелирования применяли ацетат аммония. Суммарная концентрация Ni^{2+} в электролите составляла $0,95 \text{ моль/дм}^3$, концентрация CH_3COO^- – $0,36 \text{ моль/дм}^3$ при $\text{pH} = 4,8$. pH электролита поддерживали pH-метром pH-150 с точностью $\pm 0,05$. До требуемого значения $\text{pH} = 4,8$ электролиты корректировали концентрированной уксусной кислотой или NH_3 . Это позволяет получить ацетатную буферную смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Анодами служили пластины из металлургического никеля марки Н0. Качество покрытий устанавливали визуально.

Буферные свойства растворов определяли методом потенциометрического титрования с помо-

щью универсального ионметра со стеклянным индикаторным электродом. Объем растворов солей никеля составлял 0,05 дм³. Для титрования использовали 5 н. раствор NaOH. Выход по току никеля определяли гравиметрическим методом.

Исследования проводили в электролите с составом, представленным в таблице.

Состав изучаемого ацетатного электролита и режимы осаждения покрытия

Параметр	Значение параметра
Состав, г/л:	
NiCl ₂ · 6H ₂ O	226
CH ₃ COONH ₄	28
Температура, °C	20
pH	4,8
Плотность тока, А/дм ²	1, 3, 5, 7, 9
Импульс, с	1
Пауза, с	0,05 0,1 0,2 0,5
Импульс, с	0,1
Пауза, с	0,005 0,01 0,02 0,05

Для формирования ступенчатых и линейно изменяющихся во времени напряжений использовали потенциостат ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Автоматическая регистрация функциональной зависимости $E(\tau)$ осуществлялась с помощью потенциостата IPC Pro в комплекте с персональным компьютером. Площадь рабочего электрода составляла 1 см².

Исследование электрохимических процессов на границе электрод – электролит проводили в потенциостатическом режиме. В качестве рабочего электрода применяли стали различных марок: сталь 3, сталь 20, сталь 35. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Время установления равновесного потенциала составляло 5 мин.

Использование в качестве материала катода сталей различных марок оказывает существенное влияние на поляризационные характеристики катода (рис. 1, а). Установлено, что увеличение содержания углерода в стали смещает поляризационную кривую в отрицательную сторону при потенциалах, электроотрицательнее –0,7 В.

На рис. 1, б показано влияние значения pH на катодную поляризацию. Полученные данные отражают известные тенденции к уменьшению поляризации катода при подкислении электролита, так как со снижением показателя pH совместно с никелем на катоде выделяется больше водорода. Это, в свою очередь, увеличивает опасность питтингообразования. Кислотность электролита в сильной степени влияет и на механические свойства и структуру электроосажденных никелевых покрытий.

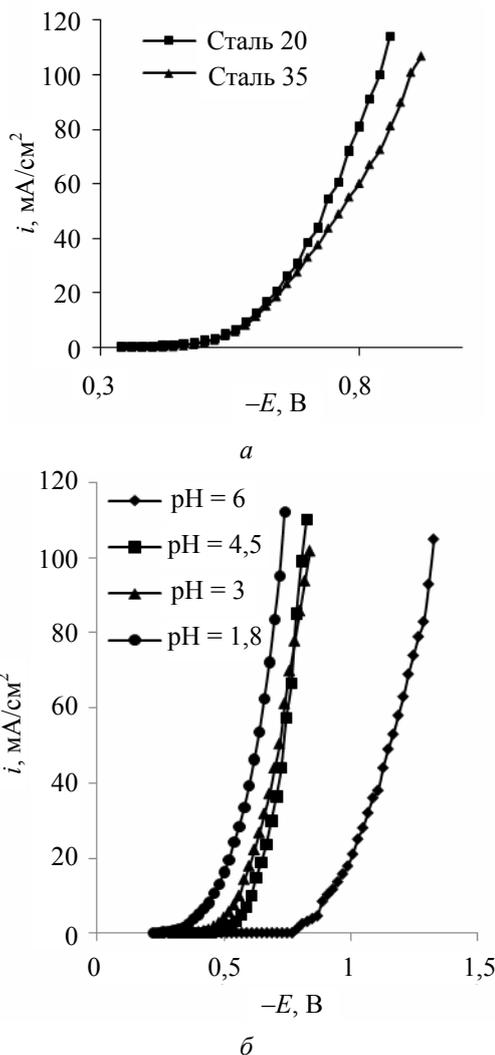


Рис. 1. Влияние материала подложки (а) и различного pH (катод – сталь 3) (б) на поляризационные характеристики катода

На рис. 2 представлена зависимость выхода по току от плотности тока при различном времени паузы.

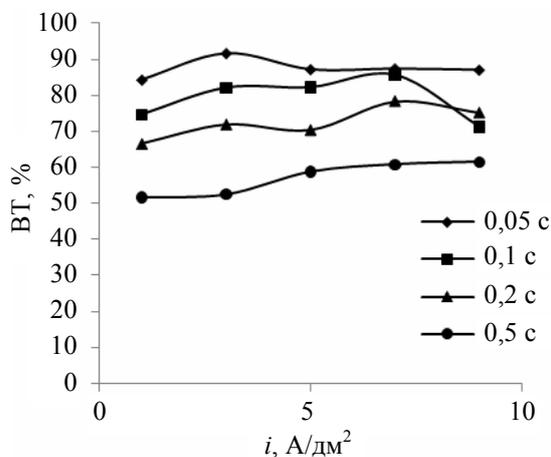


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока при импульсе 1 с, при паузах 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 с

С уменьшением времени паузы выход по току увеличивается и составляет в импульсных режимах 50–95%. Применение импульсов длительностью 1 и 0,1 с приводило к улучшению внешнего вида покрытий в отличие от покрытий, полученных в стационарном режиме: осадки никеля были полублестящие с редким питтингом. Следует отметить, что импульсный электролиз позволяет увеличить допустимую плотность тока. В стационарном режиме плотность тока не превышает 6 А/дм^2 , в импульсном – 9 А/дм^2 .

Авторы [4] объясняют затруднение процесса осаждения никеля в режиме без подачи импульсов при больших плотностях тока образованием и адсорбцией на поверхности электрода гидроксильных соединений никеля. При импульсном электролизе в импульсе тока происходит перераспределение парциальных скоростей выделения металла и водорода в пользу металла. Это приводит к меньшему сдвигу прикатодного рН в сторону больших значений, в результате чего сдерживается образование на поверхности электрода основных соединений никеля. За счет разряда уменьшается количество никельсодержащих компонентов. За время паузы тока идет восполнение никельсодержащих компонентов в прикатодном слое за счет диффузии. При этом концентрация ионов никеля приближается к концентрации в объеме электролита.

На рис. 3 представлены зависимости потенциала во времени. Из данных рисунков видно, что потенциал электрода за время паузы не релаксирует до исходного бестокового значения и задерживается в области довольно отрицательных значений. Это может быть связано с существованием ионов никеля в прикатодном слое в виде различных комплексов, в первую очередь – ацетатных.

Исследование буферных свойств показало, что электролиты никелирования, содержащие соль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, имеют значительно более высокую буферную емкость по сравнению с электролитом Уоттса, что позволяет получать покрытия при больших значениях плотностей тока. При этом диапазон максимальной буферной емкости находится в пределах 3,5–5,0 единиц рН. Широкий диапазон проявления буферных свойств исследуемого электролита позволяет электролиту работать в более широком диапазоне плотностей тока и, как следствие, получать покрытия с большим выходом по току.

Определение рассеивающей способности электролита проводили по ГОСТ 9.309–86 в ячейке Молера. Рассеивающая способность по току и по металлу в интервале плотностей тока $1\text{--}5 \text{ А/дм}^2$ составляет 10–22% и 10–19% соответственно.

Адгезию никелевых покрытий изучали методом изгиба, согласно ГОСТ 9.302–88. В исследуемом электролите покрытие выдержало

испытание при толщине 20 и 40 мкм. При 60 мкм наблюдалось отслаивание.

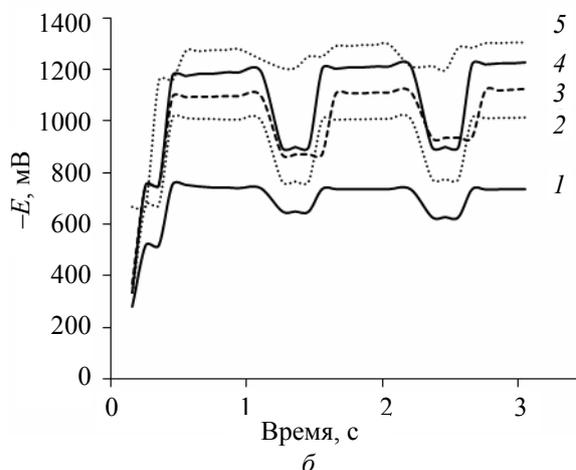
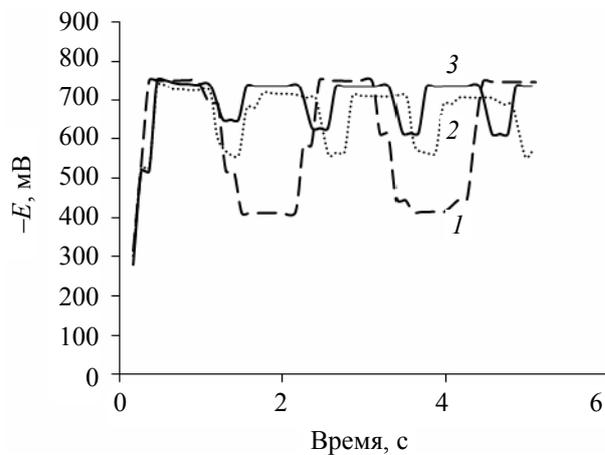


Рис. 3. Хронопотенциограммы:
а – при импульсе 1 с, $i = 1 \text{ А/дм}^2$ и времени паузы:
1 – 0,5 с; 2 – 0,1 с; 3 – 0,2 с;
б – при плотностях тока: 1 – 1 А/дм^2 ; 2 – 3 А/дм^2 ;
3 – 5 А/дм^2 ; 4 – 7 А/дм^2 ; 5 – 9 А/дм^2 (катод – сталь 3)

На рис. 4 представлена микрофотография никелевого покрытия, полученного при импульсном режиме электролиза. При этом видно, что применение нестационарного режима позволило получить мелкокристаллическое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм.

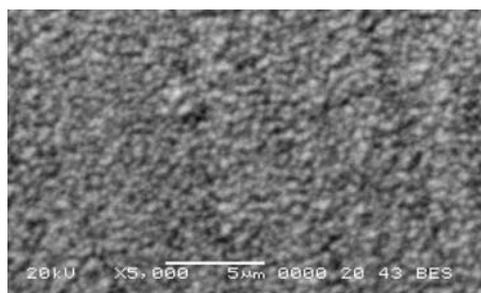


Рис. 4. Микрофотография никелевого покрытия, полученного при $i = 9 \text{ А/дм}^2$, импульсе 1 с, паузе 0,5 с

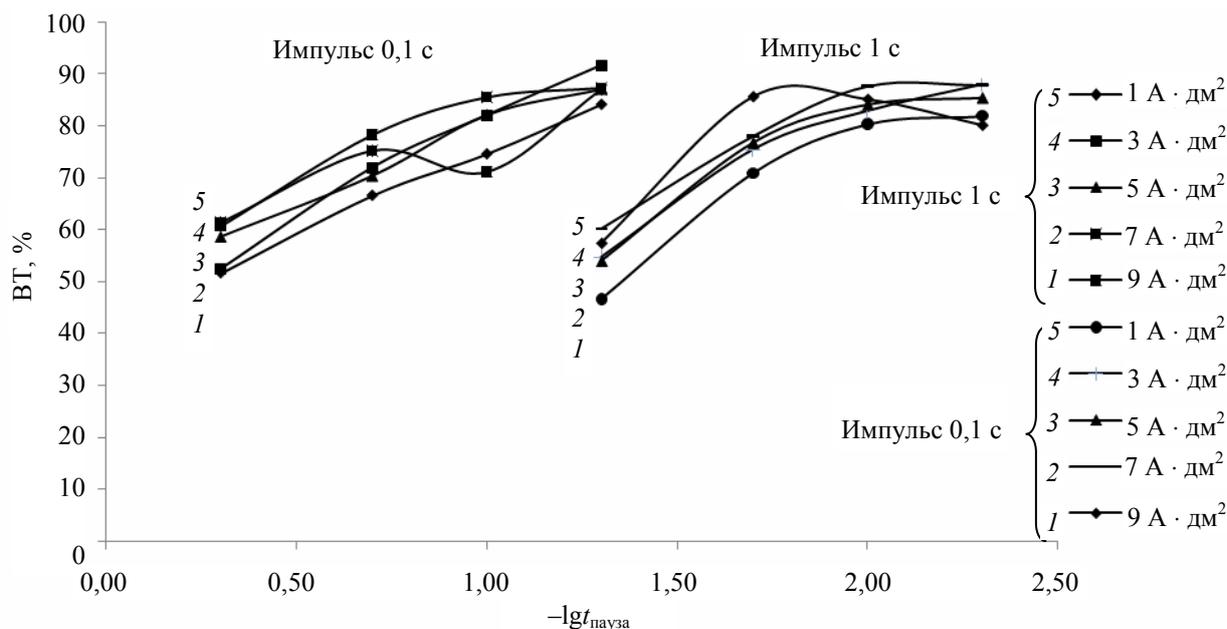


Рис. 5. Зависимость выхода по току от логарифма длительности паузы

На рис. 5 приведена зависимость выхода по току от логарифма времени паузы. С увеличением времени паузы выход по току падает. Установлено, что увеличение времени паузы с 0,2 до 0,5 с при импульсе 1 с, а также с 0,02 до 0,05 с при импульсе 0,1 с приводит к снижению выхода по току на 10–20%.

Важной характеристикой любого покрытия является его пористость. Данный параметр определяется как характером исходной поверхности, так и условиями получения покрытий.

На рис. 6 представлены сравнительные данные пористости никелевых покрытий, полученных в стационарном (кривая 1) и импульсном (кривая 2) режимах электролиза.

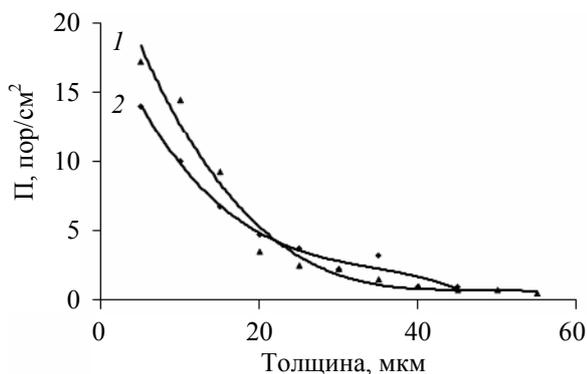


Рис. 6. Зависимость пористости покрытия от толщины при стационарном (кривая 1) и импульсном (кривая 2) электролизе

Как следует из рис. 6, в условиях импульсного электролиза при толщине покрытия менее 20 мкм наблюдается уменьшение пористости до 30% по сравнению с традиционным элек-

тролизом. От толщины 20 мкм режим электролиза практически не сказывается на пористости покрытия.

Заключение. Установлено, что применение импульсного режима электролиза позволяет увеличить рабочую плотность тока до 9 А/дм^2 , получить наноструктурированное никелевое покрытие с максимальным размером кристаллитов 200 нм. Эти данные показывают, что применение импульсного электролиза позволяет уменьшить пористость при толщинах до 20 мкм. Для получения качественных никелевых покрытий при импульсном режиме электролиза в исследуемом электролите предлагаются следующие наиболее оптимальные параметры: импульс – 1 с, паузы – 0,1; 0,05 с или импульс – 0,1 с, паузы – 0,01; 0,005 с при плотности тока 7 А/дм^2 .

Литература

1. Павлатоу, Э. А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 802–811.
2. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits / Yuan Xuetao [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, Issue 9. – P. 1895–1903.
3. Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating / Y. F. Shen [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, Issue 21. – P. 5140–5145.
4. Пеганова, Н. В. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного

электролита в импульсном режиме / Н. В. Пеганова, Т. Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – Т. 15, № 4. – С. 18–24.

5. Балакай, В. И. Подщелачивание прикатодного слоя при электроосаждении никеля из хлоридного электролита / В. И. Балакай, А. В. Арзуманова, К. В. Балакай // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 1. – С. 67–73.

6. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р. Ю. Бек [и др.] // Электрохимия. – 1985. – Т. XXI, вып. 9. – С. 1190–1193.

7. Целуйкин, В. Н. Получение композиционных электрохимических покрытий никель-фуллерен C60 / В. Н. Целуйкин, Н. Д. Соловьева,

И. Ф. Гунькин // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 7. – С. 1106–1108.

8. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / Ю. П. Перельгин [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. XVI, № 2. – С. 14–16.

9. Антихович, И. В. Электроосаждение никеля из сульфатно-хлоридных и хлоридных электролитов в присутствии ацетата натрия и аммония / И. В. Антихович, А. А. Черник, И. М. Жарский // Научные стремления – 2011: сб. материалов Респ. науч.-практ. молодеж. конф. с междунар. участием, Минск, 14–18 нояб. 2011 г. – Минск, 2011. – С. 511–515.

Поступила 01.03.2012