

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ
ПОКРЫТИЙ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

Исследован процесс электрохимического осаждения никеля из низкотемпературных ацетатных хлоридных и сульфатно-хлоридных электролитов с концентрацией Ni^{2+} 0,95 моль/дм³ и CH_3COO^- 0,36 моль/дм³. Установлено, что в хлоридных электролитах наблюдается меньшая катодная поляризация по сравнению с сульфатно-хлоридными, а также большая рассеивающая способность. Определены диапазоны получения качественных никелевых покрытий с высоким выходом по току при комнатной температуре.

Ключевые слова: никелирование, ацетат ионы, буферная емкость, ячейка Молера

Введение. Никелевые покрытия широко используются в современной гальванотехнике. Почти на каждом предприятии Беларуси и не только Беларуси в гальванических цехах ежедневно наносят электрохимические никелевые покрытия, которые служат для защиты от коррозии, увеличения поверхностной твердости, улучшения внешнего вида поверхности деталей.

Интерес к данной теме не угасает вследствие того, что традиционно используемый состав (электролит Уоттса) имеет множество недостатков:

1) используется повышенная до 50-55°C, что приводит к дополнительным энергетическим затратам, интенсивному испарению воды из ванны, следовательно требуется постоянная корректировка электролита;

2) необходимо дополнительное время на разогрев ванны до нужной температуры;

3) необходимо постоянно контролировать температуру электролита и т.д.;

4) неэффективно использовать борную кислоту в качестве буферной добавки. Кроме того с 2004 в ряде европейских стран, а также в Японии, введены ограничения на промышленное использование этого компонента, который относится к 3 классу опасности. Данное ограничение ставит задачу замены борной кислоты в электролитах никелирования [1].

Поэтому постоянно ведутся исследования с целью обнаружения эффективного состава, который бы исключил данные недостатки и

позволил бы конкурировать со стандартным электролитом Уотса в экономическом, экологическом, энергетическом планах. Весьма перспективным является использование в качестве основной соли поставщика ионов никеля – хлорида никеля [2, 3]. В соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ теоретически содержится 24,69 % никеля и, следовательно, вводя его в количестве 40 г/дм^3 , мы увеличиваем содержание никеля в ванне примерно на 10 г/дм^3 , что уже имеет определенное значение. Кроме того данная соль имеет лучшую, чем сульфат никеля, растворимость и электропроводность, что соответственно определяет величину максимально допустимой плотности тока и падение напряжение на ванне, а следовательно энергетические затраты.

Цель данной работы – исследование процесса электроосаждения никелевых покрытий при пониженной температуре.

Методика эксперимента. В качестве буферных добавок в электролитах никелирования применяли ацетаты натрия и аммония, т.к. известно, что CH_3COO^- является комплексообразователем [4] и весьма эффективным буфером [5].

Суммарная концентрация Ni^{2+} в каждом электролите составляла $0,95 \text{ моль/дм}^3$, концентрация CH_3COO^- – $0,36 \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH}=4$. pH электролита измеряли pH -метром pH-150 с точностью $\pm 0,05$. До требуемого значения pH электролиты корректировали концентрированной уксусной кислотой или NaOH (NH_3). Анодами служили пластины из металлургического никеля марки Н0. Качество покрытий определяли визуально. Величину выхода по току определяли гравиметрическим методом.

Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при постоянной нагрузке на индентор 50 г на образцах из стали марки Ст3 и с толщиной покрытия 10 мкм . Для получения данных проводили не менее двух параллельных опытов, причем на каждом образце делали по четыре замера.

Для определения диапазона рабочих плотностей тока использовали угловую ячейку Хулла. Рассеивающую способность устанавливали при помощи щелевой ячейки Молера, согласно ГОСТ 9.309-86. Адгезию никелевых покрытий изучали методом изгиба, согласно ГОСТ 9.302-88, при толщинах $20\text{--}60 \text{ мкм}$.

Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в потенциостатическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный.

Результаты исследования и их обсуждение Состав, свойства и режимы электролиза исследованных электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав, свойства и режимы электролиза изучаемых ацетатных электролитов

Состав, г/л	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
NiSO ₄	121	121	-	-
NiCl ₂	22	22	123	123
CH ₃ COONa	30	-	30	-
CH ₃ COONH ₄	-	28	-	28
T, °C	20 - 35	20 - 35	20 - 35	20 - 35
pH ⁰	5,86	5,68	6,2	5,19
i _{рабочие} , А/дм ²	1-4	1-2,5	1-2,5	1-5
ВТ, %	90-95%	85-93%	93-99%	80-95%
Микротвердость, кгс/мм ²	156	166	137	170

Применение в качестве материала катода сталей различных марок оказывает существенное влияние на поляризационные характеристики катода (рисунок 1).

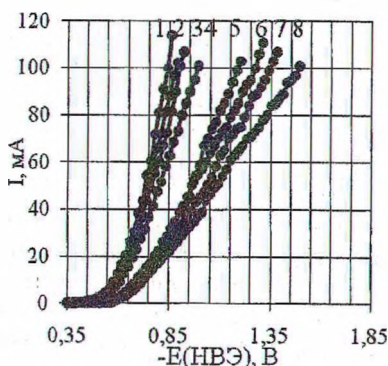
Установлено, что увеличение содержания углерода в стали смещает поляризационную кривую в отрицательную сторону при потенциалах катоднее 0,8 В для сульфатно-хлоридных электролитов (рисунок 1) и при потенциалах катоднее 0,6 В для хлоридных электролитов. Причем, такое поведение характерно как для электролитов с добавлением CH₃COONa, так и CH₃COONH₄ во всех изученных электролитах. В электролитах, где основной солью является хлорид никели, наблюдается меньшая катодная поляризация.

Исследования в ячейке Хулла показали что при значениях pH⁰ свежеприготовленного раствора (таблица 1) в электролите № 1, № 2 наблюдается узкий диапазон рабочих плотностей тока (до 2 и 1,4 А/дм² соответственно); в электролите № 3 во всем диапазоне покрытие не осаждается; в электролите № 4 диапазон плотностей от 0,5 до 4 А/дм².

Доведение значений pH до 4 позволяет получить ацетатную буферную смесь CH₃COOH + CH₃COO⁻ и расширяет диапазон плотностей тока (таблица 1). При доведении pH в электролите № 4 наблюдается более активное выделение водорода на поверхности электрода, а диапазон плотностей тока расширяется до 5 А/дм².

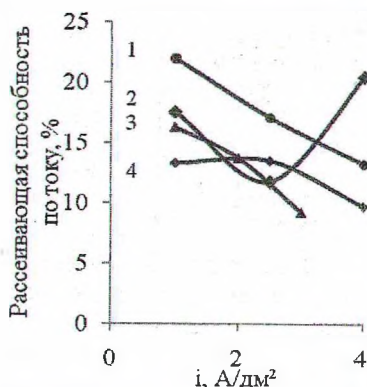
Данные по рассеивающей способности в ячейке Молера показали, что для исследованных электролитов рассеивающая способность по току в интервале плотностей тока 1-4 А/дм² составляет 8-18 % и 10-22 % соответственно для сульфатно-хлоридных и хлоридных электролитов. Для хлоридных электролитов она составляет большее зна-

чение из-за более высокой электропроводности электролита. Как следует из представленных на рисунке 2 зависимостей рассеивающая способность по току в электролитах № 1 и № 2 носит ниспадающий характер и при плотности тока меньше 2 А/дм^2 рассеивающая способность в электролите с добавкой CH_3COONa выше, чем в электролите с добавкой $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.



электролит № 3 (кривая 2 (Ст20), № 3 кривая 4 (Ст35)); № 4 (кривая 1 (Ст20), № 4 кривая 3 (Ст35)) при 20°C ; № 1 (кривая 6 (Ст20), № 1 кривая 8 (Ст35)); № 2 (кривая 5 (Ст20), № 2 (кривая 7 (Ст35)) при 20°C

Рисунок 1 – КПК в ацетатных электролитах на стали различных марок



электролит № 3 (кривая 1), № 4 (кривая 2), № 1 (кривая 3), № 2 (кривая 4).

Рисунок 2 – Зависимость рассеивающей способности по току для хлоридных (кривые 1 и 2) и сульфатно-хлоридных электролитов (кривые 3 и 4)

Микротвердость покрытий полученных из ацетатных электролитов находится в диапазоне от 137 до 170 кгс/мм^2 .

Исследование на прочность покрытий показало, что все исследованные электролиты прочно сцеплены с поверхностью до толщины 40 мкм , при толщине 60 мкм наблюдаются отслоения.

Сравнивая внешний вид покрытий, установили, что в исследованных интервалах плотностей тока в электролитах с добавкой CH_3COONa получены матовые покрытия, с добавкой $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – полублестящие.

Выводы Таким образом можно отметить следующее:

1 Одна из проблем никелирования связана с тем, что никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Несмотря на установленное негативное воздействие никеля на организм человека, из-за ряда свойств в настоящее время данный металл используется во мно-

них сферах. Компромиссным решением этой проблемы может быть применение разбавленных по никелю электролитов. Изученные электролиты никелирования имеют меньшую в 2 раза концентрацию никеля, и тем самым обеспечивается снижение выноса ионов никеля из ванны, уменьшается его негативное влияние, и уменьшается нагрузка на очистные сооружения;

2 Исследованные электролиты позволяют получать покрытия хорошего качества с высоким выходом по току при комнатной температуре;

3 Уменьшаются энергетические затраты, связанные с отсутствием необходимости в подогреве электролита;

4 Установлено, что хлоридные электролиты являются более перспективными, чем сульфатно-хлоридные электролиты.

ЛИТЕРАТУРА

1 Tsuru, Y. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath / Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes // J. Appl. Electrochem. – 2002, V. 32, № 6. – P. 629-634

2 Балакай, В.И. Исследование свойств никелевых покрытий, осажденных из хлоридного электролита / В.И. Балакай [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. № 4. – С. 32-38

3 Балакай, В.И. Возможность увеличения скорости нанесения никелевых покрытий из хлоридного электролита / В.И. Балакай [и др.] // Журнал прикладной химии – 2009. Т. 82, вып. 2. – С. 262-267

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

5 Цупак, Т.Е. рН прикатодного слоя при электролизе ацетатно-хлоридных растворов никелирования / Т.Е. Цупак, [и др.] // Электрохимия – 1982, Т. XVIII., вып.1. – С. 86-92