

А.А. Черник, зав. кафедрой, канд. хим. наук;
И.В. Антихович, мл. науч. сотр.;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТАРТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одним из перспективных направлений современной гальванотехники является создание композиционных электролитических покрытий (КЭП). КЭП получают при совместном осаждении металла с частицами различного размера и вида [1-3], что позволяет получать покрытия с новыми свойствами: увеличить микротвердость и износостойкость, уменьшить пористость. Данные по влиянию алмаза различных модификаций в КЭП на его свойства широко представлены в литературе [1]. Интерес представляет изучение механизма соосаждения металла со второй фазой.

Цель работы – изучить кинетические особенности разряда и ионизации никеля в тартратном электролите никелирования без и в присутствии ультрадисперсных алмазов.

Концентрация Ni^{2+} в электролитах варьировалась в диапазоне 0,25–1 моль/дм³, сегнетовой соли 0,1–0,3 моль/дм³. Необходимое значение рН электролитов устанавливали концентрированной H_2SO_4 или $NaOH$.

Электрохимические исследования осуществляли с помощью потенциостата IPC-Pro-M в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Температура поддерживалась с помощью жидкостного термостата 5OK-20/0.05-03 с точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ °С. Анодами служила никелевая лента толщиной 1,5 мм из металлургического никеля марки Н0. Величину выхода по току определяли гравиметрическим методом. В качестве инертной фазы использовали 5 % раствор УДА (НПЗАО «СИНТА», РБ). Для поддержания частиц во взвешенном состоянии при введении очередной порции частиц УДА перед каждым электролизом осуществляли ультразвуковую обработку раствора.

При низком содержании тартрат-иона (0,1–0,2 моль/дм³) на катодных поляризационных кривых наблюдаются перегибы, что вероятно связано с подщелачиванием прикатодного слоя и вследствие этого изменением природы разряжающихся частиц. Увеличение температу-

ры с 30 до 70 °С на поляризационных кривых наблюдаются перегибы при более высоких плотностях тока, область перемещается соответственно с 0,04 А/см² до 0,07 А/см², что расширяет область рабочих плотностей тока. При плотности тока 0,05 А/см² наблюдается уменьшение поляризации на 0,5 В. Авторы [4] отмечают высокую катодную поляризацию тартратных электролитов по отношению к прочим гомологам, которую связывают с образованием более прочных комплексов никеля. При нагреве раствора до 60 °С сегнетова соль разлагается.

Увеличение концентрации тартрат-иона с 0,1 до 0,2 моль/дм³ при концентрации никеля 1,35 моль/дм³ практически не меняет ход поляризационной кривой, при концентрации 0,7 моль/дм³ наблюдается сдвиг в катодную область на 0,3 В при 0,05 А/см², что свидетельствует об образовании комплексов в данном электролите.

Следует отметить, что подбирая оптимальный состав и используя в качестве буферной и комплексообразующей добавки сегнетову соль, а не винную кислоту удалось найти соотношения, позволяющие осаждать никелевые покрытия с выходом по току до 85–100 %. В то время как при использовании винной кислоты и ее гомологов [4] ВТ_к не превышал 60 %.

Повышение значения рН раствора также способствует увеличению выхода по току до 98 % (Ni²⁺ 1 моль/дм³, тартрат-ион 0,3 моль/дм³). Однако при таком значении рН раствор нестабилен, вероятно вследствие невысокой растворимости сегнетовой соли (63 г на 100 г воды). Повышение концентрации тартрат-иона уменьшает катодный выход по току на 10-15 % при концентрации никеля 0,7 моль/дм³ и на 20-25 % при концентрации 1 моль/дм³. Повышение температуры не оказывает значительного влияния ни на выход по току, ни на качество покрытия. Наиболее оптимальные составы тартратных электролитов: 0,7 моль/дм³ Ni²⁺ 0,2 моль/дм³ тартрат-ион и 1 моль/дм³ Ni²⁺ 0,1 моль/дм³ тартрат-ион. Электролит с концентрацией никеля 0,25 моль/дм³ использовать нецелесообразно вследствие низкого выхода по току (до 50 %).

Из всех электролитов осаждаются светло-серые покрытия с небольшим блеском. Понижение выхода по току, как правило, не сказывается на качестве покрытия, иногда по краям появляется шелушение и при активном выделении водорода – питтинг или полосы.

На анодных кривых в тартратных электролитах наблюдается один пик окисления в области потенциалов 0,1–0,5 В. При увеличении температуры в электролите с низким содержанием никеля 0,25 моль/дм³ на анодной кривой наблюдается небольшой пик окисления в области потенциалов ~0,1 В, что вероятно связано с образова-

ем NiO, при этом анодная поляризация уменьшается на 0,5 В при увеличении температуры на 40 °С (с 30 до 70 °С) при плотности тока 0,05 А/см². При температуре 60-70 °С пик окисления отсутствует. В более концентрированных составах пик окисления лежит в области 0,08–0,15 В и до плотности тока 0,05 А/см².

Влияние концентрации тартрат-иона и никеля на анодные поляризационные кривые на никелевом электроде при температуре 20 °С представлено на рисунке 1,а.

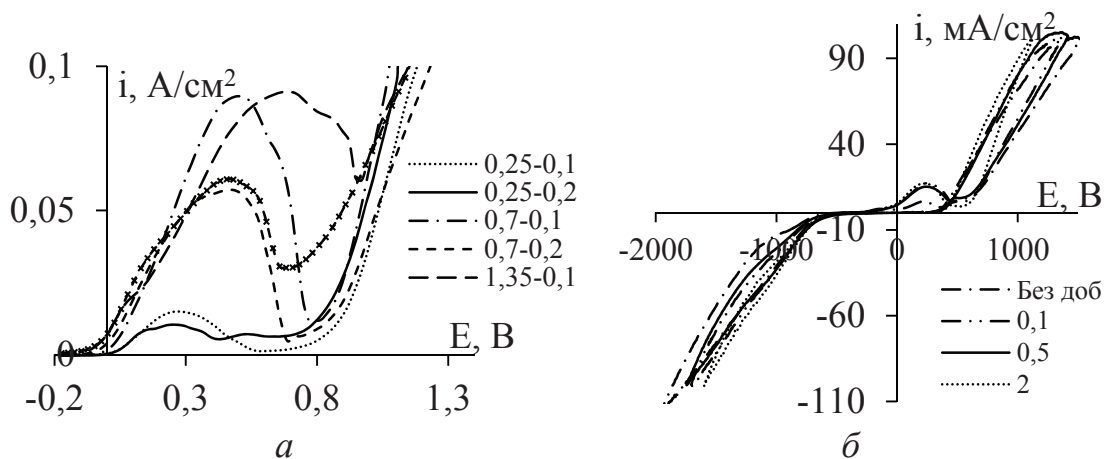


Рисунок 1 – а – Влияние концентрации никеля (0,25; 0,7; 1,35 моль/дм³) и тартрат-иона (0,1; 0,2 моль/дм³) на анодные поляризационные кривые на никелевом электроде при температуре 20 °С; б – Циклические вольтамперные кривые из электролита с концентрацией Ni²⁺ 0,25 моль/дм³, тартрат-иона 0,1 моль/дм³ и УДА (0–2 г/дм³) на никеле при скорости развертки 5 мВ/с

Увеличение концентрации тартрат-иона (рисунок 1, а) уменьшает пик окисления на 0,005 А/см² при концентрации никеля 0,25 моль/дм³ и на 0,03 А/см² при концентрациях никеля 0,7 и 1,35 моль/дм³, что способствует увеличению анодного выхода по току (таблица 3.16). Влияние УДА на поляризационные кривые никеля представлено на рисунке 1, б.

Пик окисления находится в области потенциалов 0,3 В, что совпадает с данными полученными в отсутствие УДА при аналогичных концентрациях всех компонентов.

Катодные поляризационные кривые в присутствии УДА в тартратных электролитах сдвигаются в электроотрицательную область на 0,2-0,3 В.

По поляризационным кривым, построенным в полулогарифмических координатах, рассчитаны основные кинетические параметры разряда и ионизации никеля (таблица 1).

Таблица 1 – Кинетические параметры никеля

tart	Ni ²⁺ 1 моль/дм ³						
		катодный участок, В		анодный участок, В		i _о , А/м ²	α _к
Т°С	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>			
0,1	20	-0,394	0,168	-0,203	0,110	4,5·10 ⁻³	0,17
	50	-0,306	0,147	-0,276	0,126	8,3·10 ⁻³	0,22
0,2	20	-0,430	0,144	-0,179	0,112	1,1·10 ⁻³	0,20
	50	-0,280	0,154	-0,217	0,106	1,5·10 ⁻²	0,21
0,2	с _{УДА} , г/л	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	i _о , А/м ²	α _к
	0,01	-1,198	0,212	-0,201	0,333	2,4·10 ⁻³	0,09
0,2	0,5	-1,660	0,520	-0,273	0,456	2,2·10 ⁻³	0,06
0,2	2	-0,721	0,798	-0,324	0,226	2,3·10 ⁻³	0,13

Коэффициент *a* изменяется незначительно от 0,34 до 0,62. Коэффициент *b* реакции восстановления никеля в уравнении Тафеля находится в интервале от -0,12 до 0,33 В, что свидетельствует о замедленности стадии переноса электрона. При введении УДА увеличивается значение коэффициента *b*, что свидетельствует о смене лимитирующей стадии.

Установлено, что на кинетику разряда и ионизации никеля значительное влияние оказывают соотношения концентраций основных компонентов, ультрадисперсные алмазы оказывают влияние на процесс восстановления никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркат Г.К., Горницкий И.В., Долматов В.Ю. Электроосаждение никеля в присутствии нанокремниевых добавок / Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). – 2011. – 37, №11. – С. 97–99
2. Lekka, M. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings / M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P.L. Bonora / Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 4551–4556
3. Lee, Hong-Kee Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating / Hong-Kee Lee, Ho-Young Lee, Jun-Mi Jeon / Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 4711–4717
4. Спиридонов, Б.А. Электроосаждение никелевых покрытий из сернокислых электролитов с окси- и дикарбоновыми кислотами / Б.А. Спиридонов, Ю.В. Соколов // Гальванотехника и обработка поверхности, 2007, Т. 15, № 1. – С. 23–27