

УДК 544.654.2:546.74

**И. В. Антихович**, магистрант (БГТУ);**А. А. Черник**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ  
ИЗ АЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Исследован процесс электроосаждения никеля из ацетатных электролитов с концентрацией по  $\text{Ni}^{2+}$  0,95 моль/л и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0,36 моль/л. Установлено, что добавление  $\text{CH}_3\text{COONa}$  увеличивает катодную поляризацию по сравнению с добавкой  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Электролиты с добавкой  $\text{CH}_3\text{COONa}$  обладают большей буферной емкостью. Определены диапазоны получения качественных никелевых покрытий с высоким выходом по току при комнатной температуре.

Process of electrodeposition of nickel from acetatum electrolytes with concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  0,95 mol/l and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0,36 mol/l is investigated. It is established that adding  $\text{CH}_3\text{COONa}$  increases cathodic polarization in comparison with additive  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Electrolytes with additive  $\text{CH}_3\text{COONa}$  possess higher buffer capacity. Ranges of reception of qualitative nickel coatings with a high exit on a current at room temperature are defined.

**Введение.** Электрохимические никелевые покрытия одни из самых востребованных в гальванотехнике: используются при получении многослойных, защитно-декоративных покрытий, при производстве алмазно-режущего инструмента. Большинство существующих электролитов получения никелевых покрытий работают при повышенных до 45–55°C температурах. Это приводит к дополнительным энергитическим затратам при осаждении покрытий.

Катодный выход по току никеля меньше 100%, в результате чего на катоде протекает процесс восстановления водорода и значение рН в прикатодном слое увеличивается. Это приводит к образованию на поверхности катода основных солей и гидроксидов никеля и невозможности получения осадков никеля. Поэтому для получения качественных никелевых покрытий важное значение имеет буферная емкость электролита никелирования, т.е. способность поддержания постоянного значения рН в прикатодной области. Наиболее часто используемой буферной добавкой при никелировании является борная кислота, которая входит в состав многих кислых электролитов [1, 2]. Экспериментальное исследование рН прикатодного слоя ( $\text{pH}_s$ ) в растворах сульфата никеля, содержащих борную кислоту, подтвердили ее низкие буферные свойства в кислых электролитах никелирования. Так при  $\text{pH} = 2,5$  и температуре 20°C,  $\text{pH}_s$  при рабочих плотностях тока достигает значения 5,0. Установлено, что в сульфатно-хлоридном электролите никелирования с борной кислотой при  $\text{pH} = 4,0$  и температуре 25°C уже при катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> достигается значение  $\text{pH}_s > 5,5$  [3].

Более действенными буферными добавками являются соли уксусной кислоты. Кроме того, ацетат-анионы образуют с никелем комплексные соединения типа  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ ,

что способствует повышенной буферной емкости и позволяет поддерживать рН постоянным в прикатодной области, комплексообразование при катодном выделении металлов традиционно применяется для регулирования как скоростей стадии разряда и кристаллизации, так и качества катодного осадка.

Преимуществом электролитов с ацетатными буферными добавками является возможность реализации довольно высоких плотностей тока (3–4 А/дм<sup>2</sup>) при пониженной до 20–30°C температуре, а также при снижении в 2 и более раза концентрации солей никеля по сравнению со стандартным электролитом Уоттса. Это позволяет пропорционально снизить унос солей никеля при промывке деталей, а также уменьшить нагрузку на системы регенерации электролита и очистки сточных вод.

Целью данной работы явилось исследование процесса электроосаждения низкотемпературных электролитов на основе ацетатных солей щелочного металла и аммония.

**Основная часть.** В качестве буферных добавок в электролите никелирования применяли ацетаты натрия и аммония. Суммарная концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в каждом электролите составляла 0,95 моль/дм<sup>3</sup>, концентрация  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0,36 моль/дм<sup>3</sup> при  $\text{pH} = 4$ . рН электролита поддерживали рН-метром рН-150 с точностью  $\pm 0,05$ . Свежеприготовленные электролиты с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  имели рН соответственно 5,86 и 5,68. До требуемого значения  $\text{pH} = 4$  электролиты корректировали концентрированной уксусной кислотой или NaOH. 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 определяли визуально. Перемешивание осуществляли устройством для покачивания электродов.

Буферные свойства растворов определяли методом потенциометрического титрования с помощью универсального ионметра со стеклянным индикаторным электродом. Объем растворов солей никеля составлял 0,05 л. Для титрования использовали 1 н. раствор NaOH. Выход по току никеля определяли гравиметрическим методом.

Исследования проводили в электролитах с составом, представленным в табл. 1.

Таблица 1  
Состав изучаемых ацетатных электролитов

Состав, г/л	№ 1	№ 2
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	121	121
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	22	22
CH <sub>3</sub> COONa	30	–
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	–	28
Температура, °С	20–35	20–35
pH	4–5	4–6

Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в потенциостатическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Время установления равновесного потенциала составляло 5–7 мин.

На рис. 1 представлены зависимости влияния температуры на поляризационные характеристики никелевого электрода в электролитах с добавками CH<sub>3</sub>COONa и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

Как следует из рис. 1, увеличение температуры с 20 до 40 °С приводит к уменьшению катодной поляризации и смещает поляризационную кривую в положительную сторону на 120 мВ как в присутствии CH<sub>3</sub>COONa (рис. 1, а), так и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (рис. 1, б).

Важное значение при осаждении покрытия оказывает подложка. Влияние материала подложки на поляризационные кривые показано на рис. 2. При этом в электролите с ацетатом натрия при 20 °С подложка почти не оказывает влияния (рис. 2, а). В электролите с ацетатом аммония (рис. 2, б) на стальном катоде наблюдается большая поляризация, чем на никеле, что обусловлено большими затруднениями при кристаллизации никеля на чужеродной основе.

При использовании в качестве катода никеля вместо стали, перенапряжение поляризации уменьшается и уменьшается угол наклона поляризационной кривой.

Катодное поведение никелевого электрода практически не отличается в присутствии добавок CH<sub>3</sub>COONa и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> в области потенциалов положительнее –1,5 В. При потенциалах отрицательнее –1,5 В в электролите с добавлением CH<sub>3</sub>COONa начинают наблю-

даться диффузионные ограничения, по всей видимости, связанные с увеличением скорости побочной реакции выделения водорода и более сильным подщелачиванием прикатодного слоя.

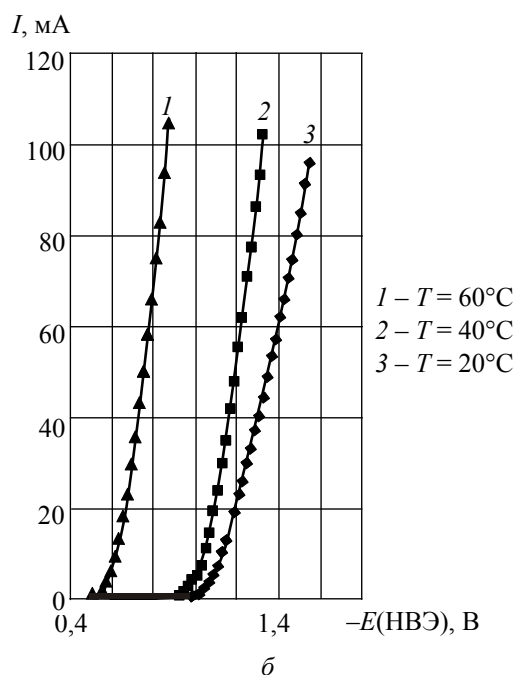
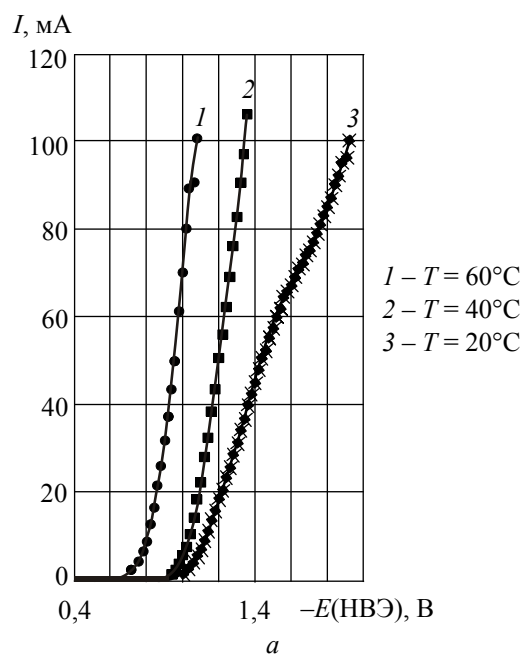


Рис. 1. Влияние температуры на поляризационные характеристики катода в электролите с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (а)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (б) ( $S_{\text{к}} = 1 \text{ см}^2$ )

Применение в качестве материала катода сталей различных марок оказывает существенное влияние на поляризационные характеристики катода (рис. 4). Установлено, что увеличение содержания углерода в стали смещает поляризационную кривую в отрицательную

сторону при потенциалах катоднее  $-1,2$  В. Причем такое поведение характерно как для электролитов с добавлением  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , так и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

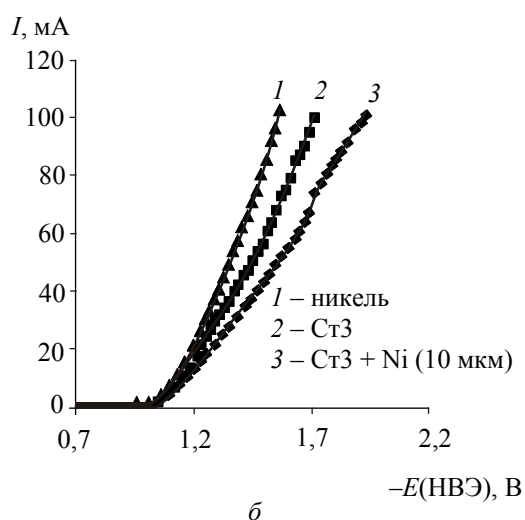
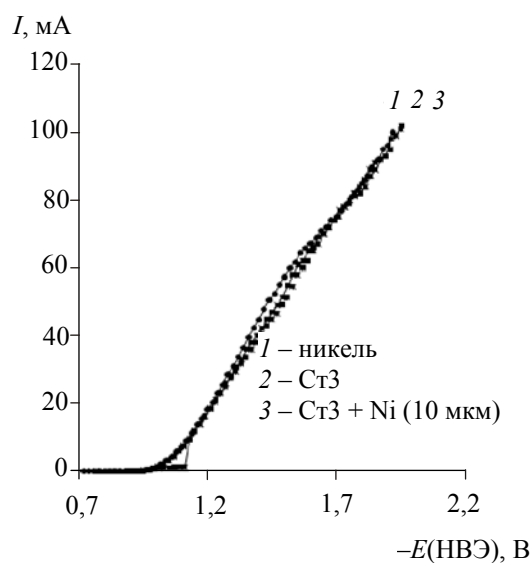


Рис. 2. Влияние материала подложки на поляризационные характеристики катода при  $20^\circ\text{C}$  в электролите с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (а) с  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (б) ( $S_k = 1 \text{ cm}^2$ )

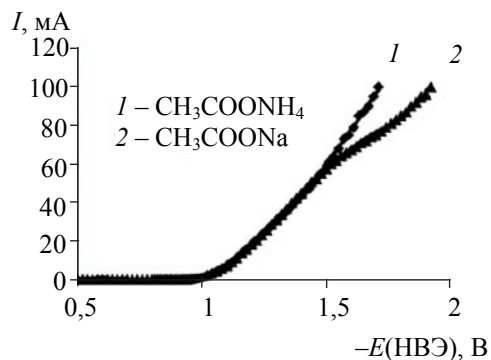


Рис. 3. Влияние добавки на поляризационные характеристики никелевого электрода при  $20^\circ\text{C}$  ( $S_k = 1 \text{ cm}^2$ )

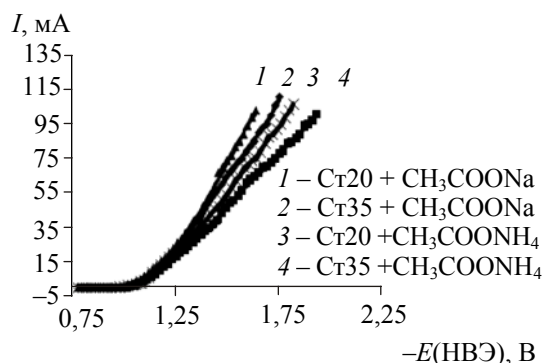


Рис. 4. Влияние материала катода и добавки в электролит на поляризационные характеристики катода ( $S_k = 1 \text{ cm}^2$ )

Исследование буферных свойств показало, что электролиты никелирования, содержащие соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , имеют значительно более высокую буферную емкость по сравнению с электролитом Уоттса, что позволяет получать покрытия при больших значениях плотностей тока (табл. 2). Причем буферная емкость в электролите с ацетатом натрия в 2 раза выше, чем в электролите с ацетатом аммония. Большая буферная емкость позволяет электролиту работать в более широком диапазоне плотностей тока и, как следствие, получать покрытия с большим выходом по току.

Таблица 2

#### Буферная емкость электролитов никелирования

Вид электролита	Буферная емкость электролитов в интервале pH (моль-экв./л NaOH)										pH
	1,5–2,5	2,0–3,0	2,5–3,5	3,0–4,0	3,5–4,5	4,0–5,0	4,5–5,5	5,0–6,0	5,5–6,5	5,5–6,5	
Электролит с $\text{CH}_3\text{COONa}$	0,02	0,03	0,06	0,07	0,12	0,10	0,04	0,02	0,02	0,06	6,17
Электролит с $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,05	0,08	0,15	0,29	0,29	0,175	0,10	0,07	0,10	0,21	6,32
Электролит Уоттса	–	0,03	0,009	0,0074	0,0054	0,005	0,031	–	–	–	5,6

Для определения диапазона плотностей тока, позволяющих получать на катоде качественные покрытия, применяли угловую ячейку Хулла. В зависимости от расстояния между поверхностью катода и анода, на катоде будет реализовываться различная плотность тока. Таким образом, в одном опыте можно определить и диапазон плотностей тока, и качество осаждаемых покрытий. Исследования проводили в стационарном режиме при токе в 1 А, что позволило исследовать диапазон плотностей тока от 0 до 5,2 А/дм<sup>2</sup>. Таким образом, установлено, что при рН около 6 для обоих электролитов рабочий диапазон плотностей тока становится довольно узким и составляет для электролита с CH<sub>3</sub>COONa 0–2 А/дм<sup>2</sup>, а для электролита с CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 0–1,4 А/дм<sup>2</sup>. Уменьшение рН до 4 позволяет расширить диапазон получения качественных никелевых покрытий в электролите с CH<sub>3</sub>COONa до 4 А/дм<sup>2</sup>, с CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> – до 2 А/дм<sup>2</sup>. В полученных диапазонах плотностей тока выход по току никеля составил 90–95% в электролите с добавкой CH<sub>3</sub>COONa и 85–93% в присутствии CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. Зависимости выхода по току никеля от плотности тока носят экстремальный характер. Следует отметить, что в оптимальных диапазонах плотностей тока покрытия получаются блестящими, компактными, хорошо сцепленными с подложкой.

Важной характеристикой любого покрытия является его пористость. Данный параметр определяется условиями получения покрытий и видом электролита. Электролиты с добавками CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COONa по способности получать беспористые покрытия ведут себя одинаково: практически беспористые покрытия получают при толщине 30 мкм (2 пор/см<sup>2</sup>) (рис. 5).

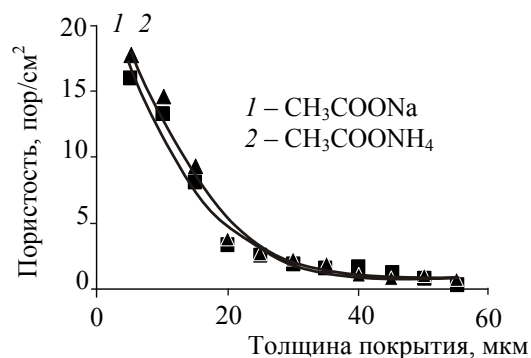


Рис. 5. Зависимость пористости покрытия от толщины в ацетатных электролитах

**Заключение.** Полученные данные показывают, что электролиты, содержащие CH<sub>3</sub>COONa и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, обладают высокой буферной емкостью, которая обеспечивает стабильное значение рН, благодаря чему можно осаждают качественные никелевые покрытия с выходом по току 90–95% в электролите с добавкой CH<sub>3</sub>COONa при  $i = 1–4$  А/дм<sup>2</sup> и 85–93% при  $i = 1,0–2,5$  в присутствии CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и температуре 20–25°C.

#### Литература

1. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник: в 2-х т. / под ред. М. А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
2. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
3. Седойкин, А. А. Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами / А. А. Седойкин, Т. Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – № 1. – С. 10–17.

Поступила 28.02.2011