

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА Na и NH₄*Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Получение никелевых покрытий чаще всего осуществляется при температурах повышенных до 45 – 55°C [1]. Это обусловлено значительным катодным перенапряжением для металлов подгруппы железа. Это приводит к дополнительным энергетическим затратам при осаждении покрытий, ускорению испарения воды из ванны, необходимости дополнительного времени на разогрев ванны до нужной температуры. В то же время при получении матовых осадков никеля можно использовать электролиты, работающие при комнатной температуре [2]. При этом важной задачей является поддержание постоянного значения pH прикатодного слоя с помощью устойчивых буферных смесей [3] для поддержания высокого выхода по току осаждения никеля. Необходимыми буферными свойствами обладает электролит содержащий CH₃COO⁻ и CH₃COOH [4]. Кроме того известно, что ацетат ионы со многими металлами образуют достаточно прочные комплексы [5].

Целью данной работы является изучение кинетики электродных процессов электрохимического осаждения никеля из низкотемпературных сульфатно-хлоридных и хлоридных электролитов, содержащих в качестве буферов ацетаты натрия и аммония.

Методика эксперимента. Составы исследуемых электролитов представлены в таблице 1. Суммарная концентрация Ni²⁺ в каждом электролите составляла 0,95 моль/дм³, концентрация CH₃COO⁻ 0,36 моль/дм³, pH=4. pH электролита измеряли pH-метром pH-150 с точностью ±0,05. Необходимое значение pH электролитов устанавливали концентрированной уксусной кислотой 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 нормального водородного электрода. Температура поддерживалась с помощью жидкостного термостата 50К-20/0.05-03 с точностью поддержания температуры ±0,5 °C. Анодами служили пластины из металлургического никеля марки Н0. 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 сталь 3 и с толщиной покрытия 10 мкм. Для получения данных проводили не менее двух параллельных опытов, причем на каждом образце делали по четыре замера.

Рассеивающую способность определяли в ячейке Молера согласно ГОСТ 9.309–86.

Результаты исследования и их обсуждение Добавки CH_3COONa и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ оказывают определенное влияние на поляризационные характеристики катода (рисунок 1).

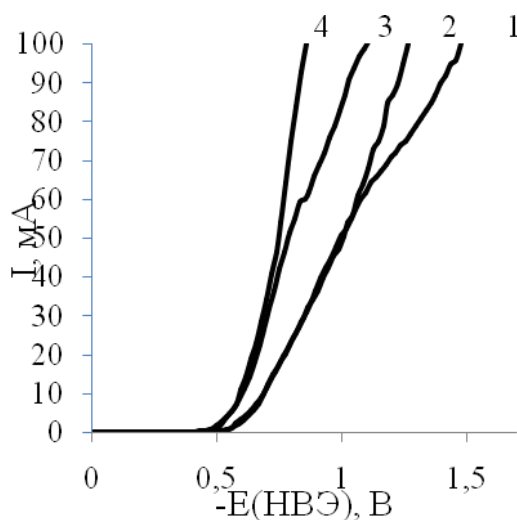


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые на никеле при 20°C ($S_k=1\text{см}^2$): в электролите №1 (кривая1); №2 (кривая2); №3 (кривая3); №4 (кривая4)

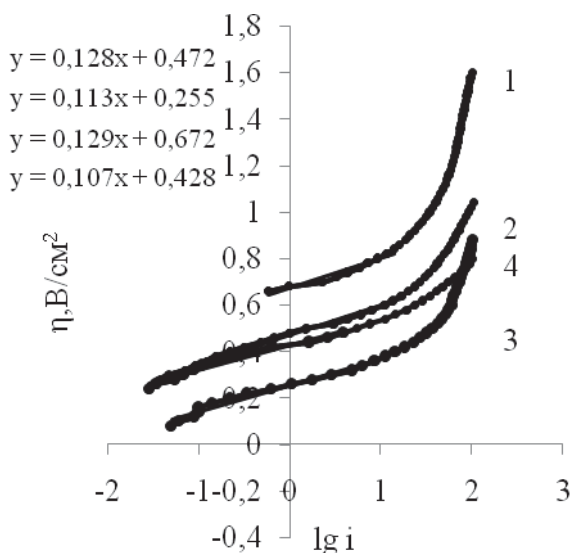


Рисунок 2 – Поляризационные кривые разряда ионов никеля в тафелевских координатах на никеле при 20°C ($S_k=1\text{см}^2$): в электролите №1 (кривая1); №2 (кривая2); №3 (кривая3); №4 (кривая4)

Из катодных поляризационных кривых приведенных на рисунке 1 видно, что при плотностях тока до 60 мА/см^2 присутствие в электролите CH_3COONa и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ фактически не оказывают влияния на ход кривых. При этом в электролитах, где основной солью является хлорид никеля, наблюдается меньшая катодная поляризация, что связано с большей электропроводностью NiCl_2 и лучшей его растворимостью в прикатодном слое. При больших плотностях тока в хлоридном электролите с добавкой CH_3COONa (кривая 3) наблюдается торможение процесса, что связано с подщелачиванием электролита в прикатодной области и образованием на поверхности ионов OH^- . Аналогичная ситуация наблюдается в сульфатно-хлоридном электролите с добавкой CH_3COONa (кривая 1). Т.к. из рисунка 1 видно, что в электролитах с добавкой $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ не наблюдается торможения процесса, то можно предположить, что эти электролиты будут иметь больший диапазон рабочих плотностей тока и обладать лучшими буферными свойствами.

На рисунке 2 приведены поляризационные кривые в полулогарифмических координатах, на которых можно выделить два прямолинейных участка. В диапазоне плотностей тока до 10 мА/см^2 имеют практически одинаковый угол наклона для всех исследованных электролитов, равный $0,12 \text{ В}$, что свидетельствует о том, что скорость разряда ионов никеля лимитируется одной и той же стадией: переносом первого электрона.

Из температурной зависимости катодного процесса в исследуемых растворах рассчитаны значения энергии активации разряда ионов никеля. Установлено, что значение энергии активации составляет 38 – 71 кДж при потенциалах -450 – -550 мВ. Такая зависимость энергии от потенциала поляризации также подтверждает, что тормозящей стадией электродного процесса является электрохимическая стадия. При потенциалах -750 – -1050 мВ на кривых наблюдается площадка, которую можно связать с диффузионными ограничениями.

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
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
Рассеивающая способность по току и металлу, %	8 – 18 %	7 – 12%	10 – 22 %	10 – 19%

Результаты определения рассеивающей способности представлены в таблице 1, наибольшей рассеивающей способностью обладают хлоридные электролиты, в которых рассеивающая способность при комнатной температуре достигает 20%. Из всех электролитов покрытия наблюдалось закономерное увеличение микротвердости при замене CH₃COONa на CH₃COONH₄.

Анализ работоспособности и рабочих плотностей тока показал, что длительную эксплуатацию и широкий диапазон плотностей тока имеют электролиты №1 и №4. В электролите №2, вследствие уменьшения растворимости сульфата никеля в присутствии ионов аммония происходит быстрое выпадение осадка. Электролит №3 обладает значительной устойчивостью, но меньшим диапазоном плотностей тока, чем электролиты №1 и №4.

Выводы Таким образом можно отметить следующее: на основании проведенных измерений установлена лимитирующая стадия электрохимического процесса, определена рассеивающая способность электролитов, выяснены рабочие плотности тока.

Литературные источники

1. Я.В. Вайнер, М.А. Дасоян, Технология электрохимических покрытий, Ленинград «Машиностроение», 1972, с. 464

2. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами/Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007, Том XV, № 4 – С.10–17
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия :Учебник для студентов хим.-технолог. спец. вузов. -4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
4. Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен C₆₀/Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006, Том XIV, № 1 – С.28–31
5. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник/А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. –608 с.

I.V. Antyhovich, A.A. Chernik, I.M. Zharskij

**ELECTRODEPOSITION OF NICKEL FROM SULFATE-CHLORIDE AND
CHLORIDE ELECTROLYTES IN THE PRESENCE OF SODIUM AND AMMONIUM
ACETATE**

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

The process of electrochemical deposition of nickel from acetate electrolyte with a concentration of Ni²⁺ 0,95 mol/l and CH₃COO[–] 0,36 mol/l is investigated. It is established that in the chloride electrolyte compared to sulfate-chloride is observed less cathodic polarization. Ranges of reception of qualitative nickel coatings with a high current yield at room temperature are defined.