

2. Кособудский Д.И., Губин С.П. Новый тип металлополимерон – металлические кластеры в полимерных матрицах // Высокомоле. соединения. 1985. Т. 27. № 3. С. 689–695.

3. Козинкин А.В. Север О.В., Губин С.П. и др. Кластеры в полимерной матрице. 1. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров во фторопластовой матрице // Неорганич. материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 678–684.

УДК 541.12

М.С. Капица доц., канд. хим. наук; Н.П. Иванова доц. канд. хим. наук;

Н.Л. Смоляг доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

В последнее время широкое применение получило никелирование деталей без наложения постоянного электрического тока. Это связано со следующими особенностями химического осаждения никеля:

высокая равномерность толщины покрытия по всей поверхности вне зависимости от сложности ее геометрии, в том числе на резьбе;

высокая адгезия материала покрытия к подложке после термической обработки;

возможность осаждения никелевых покрытий, легированных другими металлами (кобальтом, хромом, медью, молибденом, титаном, вольфрамом и др.).

Никелевое покрытие, полученное химическим путем, содержит кроме никеля в значительных количествах фосфор в зависимости от состава ванны и условий осаждения.

Сплавы никеля с фосфором обладают высокой твердостью, причем твердость сплавов возрастает с увеличением содержания фосфора. Последующая термообработка при температуре 400–600°C позволяет повысить твердость в 2–2,5 раза.

Растворы химического никелирования обычно содержат соль никеля, восстановитель, а также буферные, комплексообразующие и стабилизирующие добавки. Наиболее широко для химического никелирования применяются растворы, содержащие гипофосфит. Концентрация солей никеля и гипофосфита заметно влияет на скорость осаждения и качество покрытий.

В состав растворов входит ряд веществ специального назначения. К ним относятся лиганды, буферные добавки, стабилизаторы и ускорители. Нередко лиганды одновременно выполняют роль буферных соединений, и наоборот (например, гликолевая кислота).

Катодные реакции помимо основной (восстановление ионов никеля), включают осаждение фосфора из гипофосфита натрия и выделение водорода. Кроме того, первоначально инициируемый металлом-катализатором процесс может развиваться с непредсказуемой пространственно-временной самоорганизацией с образованием осадка и на целевой поверхности, и в объеме электролита. Процессы, протекающие в объеме электролита, являются побочными и приводят к дестабилизации (саморазложению) раствора. Одним из путей предотвращения этого явления служит введение в электролит органических добавок (стабилизаторов), основное назначение которых – уменьшение скорости побочной реакции. Однако, они могут влиять и на процессы, протекающие на целевой поверхности, изменяя кинетику парциальных реакций, состав и свойства образующейся поверхности.

Целью выполнения данной работы является изучение влияния добавок в электролите, химического никелирования на конечные свойства покрытия, стабильность раствора и производительность процесса.

Для исследований использовался раствор следующего состава.

Таблица 1 – Состав электролита никелирования

Компонент электролита	Концентрация, моль/л
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,08
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,28
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,20
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,07

В качестве добавок для исследования были выбраны: барбитуровая кислота, гуанидин, мочевины, ЛТИ с концентрациями 10^{-5} – 10^{-3} моль/л. Добавки отличаются друг от друга количеством и видом функциональных групп от которых, в свою очередь, зависят их адсорбционные свойства.

Покрытие осаждалось на стальные образцы при температуре электролита 80°C , pH электролита поддерживался на уровне 5,5.

В работе были проведены исследования скорости осаждения покрытия, коррозионной стойкости, микротвердости, кинетики анодного окисления гипофосфита натрия, определено содержание фосфора в покрытии.

Было установлено, что для всех добавок с увеличением их концентрации скорость осаждения покрытия снижается. Это, возможно, связано с тем, что добавки, адсорбируясь на активных центрах, уменьшают долю поверхности, свободную для протекания реакции. В этом случае скорость процесса уменьшается, добавка оказывает блокирующее действие.

Содержание фосфора в покрытии с увеличением концентрации добавки увеличивается. По-видимому, добавки могут влиять на соотношение конкурирующих реакций восстановления никеля и фосфора, что ведет к изменению состава покрытия. Это связано с тем, что добавки за счет донорных свойств могут функционировать как лиганды. Образую комплексы с ионами никеля они замедляют реакцию их восстановления, что приводит к увеличению скорости параллельной с никелем реакции осаждения фосфора.

Таблица 2 – Пористость и коррозионная стойкость покрытия в зависимости от содержания фосфора

Содержание фосфора, %	6	8	9,7	10,3	11,5
Пористость, 1/см ²	18	14	13	8	6
Коррозионная стойкость, г/см ² ·сут	0,008	0,0075	0,006	0,003	0,002

Как следует из экспериментальных данных, чем больше содержание фосфора в покрытии, тем меньше его пористость и больше коррозионная стойкость.

Для всех добавок скорость осаждения покрытия повышается с увеличением содержания фосфора. Повышение электрокаталитической активности никелевого электрода при включении фосфора, по-видимому, объясняется тем, что эти элементы, являясь акцепторами электронов, увеличивают энергию связи Me-H, что ведет к ускорению реакции анодного окисления гипофосфит-иона.

Самая высокая скорость осаждения покрытия наблюдается при введении в раствор добавки ЛТИ, однако, при этом в покрытии самое низкое содержание фосфора, больше пористость и ниже коррозионная стойкость.

Покрытия с самым высоким содержанием фосфора осаждаются с добавкой гуанидин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В.Свиридова. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
2. Гаврилин О.Н., Состояние и перспективы совершенствования процесса химического никелирования. – М.: РХТУ, 2002. – с. 37.
3. Осаждение никеля из разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов // Журнал прикладной химии. – 1999. – № 10 – с.1935
4. Скопинцев В.Д., Фирсова Т.Д., Высокопроизводительные электролиты для нанесения химического никеля. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2001.