

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

The influence of organic matter on electroless nickel coatings was considered in this article.

Введение

В последнее время широкое применение получило никелирование деталей без приложения 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, молибденом, титаном 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 [1].

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 [2].

Катодные реакции помимо основной (восстановление ионов никеля) включают осажде-

ние фосфора из гипофосфита натрия и выделение водорода. Кроме того, первоначально иницируемый 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 [3].

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

Методика эксперимента

Для исследований использовался раствор, состав которого приведен в табл. 1.

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.

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

Зависимость скорости осаждения от концентрации добавки. Методика эксперимента

Добавка	Барбитуровая кислота			Гуанидин			Мочевина			ЛТИ			Без добавки
	Концентрация, моль/л	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	
Скорость осаждения, мкм/ч	4,6	4,9	5,3	6,8	8,9	8,7	7,2	7,5	8,3	—	—	17,8	1,7

Покрытие осаждалось на стальные образцы при температуре электролита 80°C , рН электролита поддерживался на уровне 5,4–5,6. В работе были проведены исследования скорости осаждения покрытия, коррозионной стойкости, микротвердости, кинетики анодного окисления гипофосфита натрия, определено содержание фосфора в покрытии.

В табл. 2 представлены результаты эксперимента по определению зависимости скорости осаждения покрытия от концентрации добавок.

Из табл. 2 видно, 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 блокировочное действие.

Содержание фосфора в покрытии определялось по разнице между массой покрытия и массой никеля в покрытии. Результаты эксперимента представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, с увеличением концентрации добавки увеличивается содержание фосфора в покрытии. 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. Образуя комплексы с ионами никеля,

они замедляют реакцию их восстановления, что приводит к увеличению скорости параллельной с никелем реакции осаждения фосфора.

Для всех добавок скорость процесса осаждения повышается с увеличением содержания в покрытии 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.

Как следует из экспериментальных данных, чем больше содержание фосфора в покрытии, тем меньше его пористость и больше коррозионная стойкость (табл. 4).

Проведен анализ экспериментальных данных по определению влияния органических добавок на анодное окисление гипофосфит-иона.

Были изучены анодные потенциодинамические кривые на платиновом электроде в растворе гипофосфита натрия без добавки и с добавками различной природы и концентрации.

Введение в электролит органических добавок, различающихся природой и концентрацией, не оказывает влияния на форму анодной кривой и величину потенциалов пиков.

Независимость величины потенциалов пиков от природы и концентрации добавки позволяет проводить сравнение скоростей процесса по максимальным величинам плотностей тока.

Таблица 3

Содержание фосфора в покрытии

Добавка	Барбитуровая кислота			Гуанидин			Мочевина			ЛТИ			Без добавки
	Концентрация С, моль/л	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	
Оптическая плотность, D	0,4	0,41	0,39	0,38	0,38	0,39	0,39	0,38	0,39	—	—	0,35	0,4
Содержание фосфора, %	11,5	9	8	11,8	10,3	8	9,7	9	8,9	—	—	6	8

**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

Действие рассматриваемых соединений проявляется во влиянии на стационарный потенциал платинового электрода. Стационарный потенциал платинового электрода зависит от природы и концентрации добавок.

Скорость анодного окисления гипофосфит-иона на исследуемом электроде меняется при введении органических добавок в исследуемый электролит следующим образом. Добавки увеличивают скорость процесса, и чем меньше концентрация добавки, тем выше скорость окисления.

Добавка может повлиять на скорость процесса двумя способами. Во-первых, адсорбируясь на активных центрах, органические молекулы уменьшают долю поверхности, свободную для протекания реакции. В этом случае скорость процесса уменьшается, добавка оказывает блокировочное действие. Во вторых, в результате адсорбции добавки изменяется структура двойного энергетического слоя и энергия активации реакции за счет образования промежуточных активных частиц. При этом скорость реакции может, как возрастать так и убывать [4].

Заключение

В данной работе было исследовано влияние органических добавок на процесс химического никелирования. Было установлено, что в зависимости от требуемых свойств покрытия, выбор природы и концентрации добавок может быть различным.

В ходе исследований были получены следующие результаты.

Для всех добавок с увеличением их концентрации скорость осаждения покрытия снижается.

С увеличением концентрации добавки увеличивается содержание фосфора в покрытии.

Для всех добавок скорость осаждения покрытия повышается с увеличением содержания фосфора.

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

Проведен анализ экспериментальных данных по влиянию органических добавок на анодное окисление гипофосфит-иона. Введение в электролит органических добавок, различающихся природой и концентрацией, не оказывает влияния на форму анодной кривой и величину потенциалов пиков. Независимость величины потенциалов пиков от природы и концентрации добавки позволяет проводить сравнение скоростей процесса по максимальным величинам плотностей тока. Скорость анодного окисления гипофосфит-иона на исследуемом электроде меняется при введении органических добавок в исследуемый электролит следующим образом. Добавки увеличивают скорость процесса, и чем меньше концентрация добавки, тем выше скорость окисления.

Обнаружена определенная взаимосвязь между величиной стационарного потенциала и скоростью окисления. 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 гуанидина.

Литература

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 143 с.
2. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. – Мн.: Университетское, 1987. – 270 с.
3. Использование гетероциклических аналогов тиомочевинны и мочевины в стабилизации электролита // Журн. прикладной химии. – 1999. – № 11. – С. 1924.
4. Рябинина Е. И. Кинетика анодного окисления гипофосфит-иона и осаждение сплавов системы Ni-P в присутствии органических добавок: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2003. – 23 с.