

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

И.А. Рогова

В настоящее время, несмотря на наличие различных исследований и сфер применения, процесс химического осаждения никеля не является идеальным. Невысокая скорость осаждения, быстрое затухание процесса, низкая выработка компонентов электролита, а также технологическая сложность процесса ограничивают широкое распространение химического никелирования. Однако при этом, химически осажденные покрытия обладают рядом ценных свойств. Соответственно было предложено интенсифицировать процесс химического никелирования за счет совместного нанесения никеля химическим и электрохимическим способами.

Соосаждение проводили в кислом растворе электролита химического никелирования на пластины из алюминия при различных смещениях стационарного потенциала в пределах от 0,01 до 0,25 В с использованием трехэлектродной системы. При этом наблюдался рост скорости осаждения никеля. Энергодисперсионный анализ образцов никелевого покрытия показал, что увеличение катодного смещения потенциала способствует тому, что содержание фосфора в покрытии уменьшается. Соответственно было проведено исследование с целью установления доли электрохимического никеля в покрытии, получаемом способом совместного осаждения. Данное исследование показало, что доля электрохимического никеля напрямую зависит смещения потенциала осаждения никеля в катодную область.

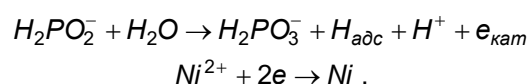
Ключевые слова: никель, алюминий, химическое осаждение, потенциал, скорость осаждения, доля, смещение потенциала.

ВВЕДЕНИЕ

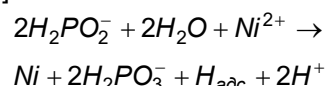
Химически осажденные никель-фосфорные покрытия обладают рядом ценных свойств, таких как однородность и равномерность, высокая твердость, износостойчивость [1]. За счет этого данные покрытия находят себе широкое применение в различных отраслях промышленности для защиты деталей машин и механизмов.

При этом процесс химического никелирования характеризуется низкой скоростью и высоким расходом компонентов раствора, что ограничивает его использование.

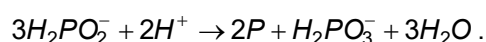
Химическое никелирование относится к процессам автокаталитического окисления, протекающим по электрохимическому механизму [2, 3]. Соответственно, процесс химического никелирования основан на протекании двух основных и двух побочных реакций. К основным реакциям относят восстановление ионов никеля гипофосфитом в водных растворах. При растворении гипофосфита натрия в воде происходит образование гипофосфит-иона, который, в свою очередь, реагирует с подводимым вследствие диффузии ионами никеля, в результате чего образуется металлический никель [4, 5]:



Реакция восстановления никеля гипофосфитом имеет ступенчатый характер. При этом суммарная реакция химического никелирования представляется следующим уравнением [5]:



Помимо двух основных реакций присутствуют две побочные. Получаемый в ходе основных реакций атомарный водород рекомбинирует между собой с выделением молекулы водорода. Кроме того, ионы водорода расходуются на получение элементарного фосфора, который встраивается в состав покрытия:



Химическое никелирование алюминиевых сплавов характеризуется невысокой скоростью и быстрым затуханием процесса, а также низким коэффициентом использования солей никеля. Соответственно, на скорость образования покрытия будет влиять множество факторов: концентрация основных ком-

понентов, pH раствора электролита, температура и время проведения процесса.

На сегодняшний день известно несколько способов повышения эффективности процесса получения таких покрытий путем изменения состава электролита и режимов осаждения [6–11].

Разработанный ранее способ совместного химического и электрохимического никелирования позволяет получать покрытия с заданными физико-химическими характеристиками за счет катодного смещения потенциала [12]. Также невозможно точно установить, какой из процессов приводит к увеличению скорости осаждения никелевого покрытия.

Таким образом, целью данной работы было исследование влияния химической и электрохимической составляющей процесса на состав покрытий, полученных способом совместного нанесения никеля из раствора химического никелирования.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс совместного никелирования проводили с использованием трехэлектродной системы и потенциостата П-5848. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод, вспомогательного электрода – графитовый стержень, рабочего электрода – алюминиевую пластину. Подготовка алюминиевой пластины к процессу включала: обезжиривание в четыреххлористом углероде и щелочном растворе, щелочное и кислотное травления, двойную цинкату обработку с промежуточным кислотным травлением [13]. В качестве рабочих растворов использовали сульфатный электролит химического никелирования [12], содержащий гипофосфит натрия и без него.

Раствор электролита (250 мл) нагревали до рабочей температуры (80 °С) и погружали в него вспомогательный и рабочий электроды. Электрод сравнения погружали в насыщенный раствор калия хлористого, соединенный с рабочим и вспомогательным электродами посредством солевого мостика.

После установления потенциала алюминиевой поверхности в течение 3 минут проводили химическое никелирование (получали контактный никелевый слой). На блоке задающих напряжений потенциостата устанавливали значение потенциала согласно заданному смещению, проводили соосаждение химического и электрохимического никеля в течение 30 минут. Во время всего процесса проводилась регистрация значений тока и напряжения, поступающих на рабочий

электрод. Полученные образцы алюминиевой пластины с никелевым покрытием промывали водой и сушили на воздухе в течение 15 минут.

Количество осаждаемого никеля при совместном ведении химического и электрохимического осаждения рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{общ.}} = m_2 - m_1 \cdot k,$$

где m_1 – начальная масса алюминиевой пластины, г; m_2 – конечная масса детали, г; k – коэффициент стравливания равный 0,9937.

Количество осаждаемого электрохимического никеля рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{эл.}} = qI_1\tau,$$

где q – электрохимический эквивалент никеля (1,035 г/А·ч); I_1 – ток, при котором осуществлялось осаждение никеля при совместном химическом и электрохимическом никелировании, А; τ – время осаждения, ч.

Зная массу электрохимического никеля, можно рассчитать долю осаждаемого электрохимического никеля согласно следующей формуле:

$$B = \frac{m_{\text{эл.}}}{m_{\text{общ.}}} \cdot 100\%.$$

Содержание фосфора в покрытии определяли с использованием энергодисперсионного анализа (приставка к микроскопу VEGA II LMU).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс химического никелирования протекает при постоянном стационарном потенциале, равном 0,48 В. Погружение алюминиевой пластины, покрытой цинковым подслоем, сопровождается ростом потенциала от 0,90 В до 0,48 В за счет самопроизвольного замещения цинкового подслоя (являющегося активатором процесса) на контактный никелевый слой. Данный процесс протекает быстро, и в течение нескольких секунд эксперимента цинк полностью сменяется на никель.

Однако скорость дальнейшего осаждения химического никеля на поверхность не велика, и процесс может быть ускорен путем смещения стационарного потенциала в катодную область.

Ранее была проведена серия экспериментов с целью установления зависимости средней скорости осаждения никеля из раствора при наложении электрохимического потенциала [12].

Из полученных данных (таблица 1) следует, что при сдвиге потенциала на сотые доли в катодную область происходит увеличение скорости осаждения никеля за счет на-

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

ложения процесса электрохимического осаждения на химический.

По данным энергодисперсионного анализа, наблюдается снижение содержания фосфора в элементном составе получаемого покрытия. Так, смещение потенциала на 0,03 В (при 0,51 В) приводит к снижению содержания фосфора в покрытии до 1,54 % за счет протекания побочного процесса выделения элементарного фосфора в объем электролита:

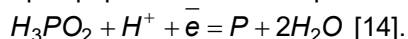


Таблица 1 – Зависимость скорости осаждения никеля и содержание фосфора в покрытии от смещения потенциала

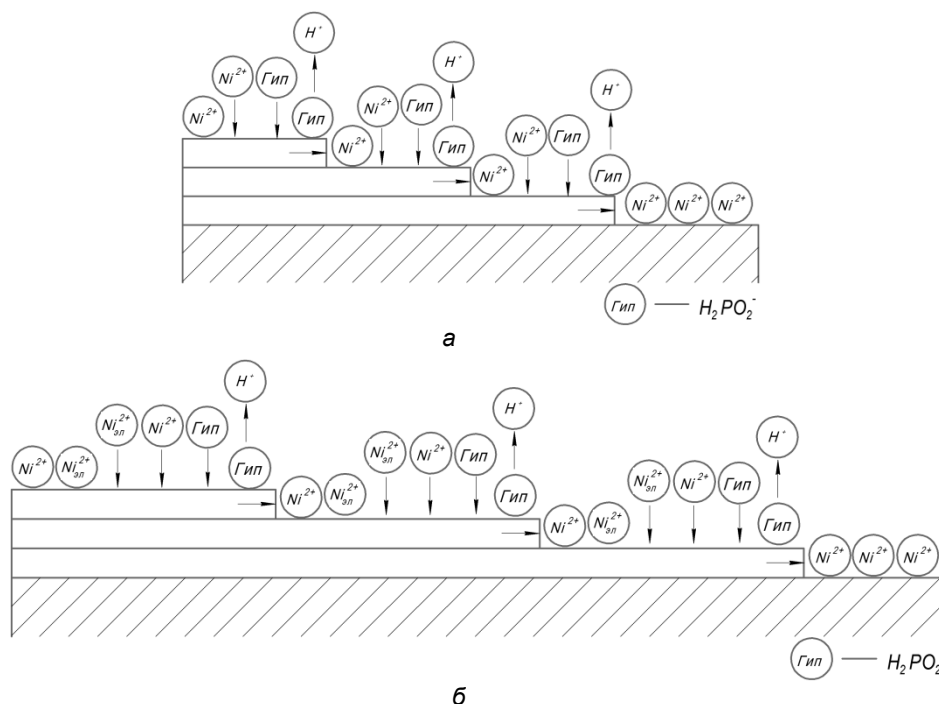
Смещение потенциала, В	Скорость осаждения, мкм/ч	Содержание фосфора, мас. %
0,00	10	4,60
- 0,01	14	4,05
- 0,03	16	1,54
- 0,05	18	3,68
- 0,08	20	4,02
- 0,10	22	1,78
- 0,15	24	0
- 0,20	30	0
- 0,25	40	0

Дальнейшее смещение потенциала до 0,08 В сопровождается ростом содержания фосфора, что объясняется электрохимиче-

ским восстановлением фосфора при данном потенциале с дальнейшим его включением в общий процесс осаждения покрытия.

При смещении потенциала на 0,10 В и более, количество фосфора в покрытии снижается вплоть до нуля, что свидетельствует о том, что доля электрохимического никеля превалирует над долей химического в покрытии или же скорость осаждения настолько велика, что захват фосфора просто не возможен. Таким образом, процесс получения покрытий при совместном никелировании с большим смещением стационарного потенциала в катодную не эффективен.

Описанная в статье [3] схема формирования никель-фосфорного покрытия (рисунок 1, а) наглядно показывает, что фосфор встраивается в покрытие параллельно при осаждении никеля. Следовательно, использование способа совместного никелирования увеличивает долю никеля в покрытии за счет электрохимического осаждения. При этом схема формирования покрытия будет иметь возможный вид, показанный на рисунке 1, б. Исходя из данной схемы, можно предположить, что с увеличением сдвига потенциала в катодную область у фосфора не будет возможности встраиваться в покрытие, т. к. доля электрохимического никеля будет расти пропорционально увеличению величины сдвига.



а – стандартное химическое никелирование; б – совместное нанесение химического и электрохимического никелевого покрытия

Рисунок 1 – Схема формирования никель-фосфорного покрытия

Основываясь на данных о скорости осаждения и содержании фосфора в покрытии, невозможно точно утверждать, что с увеличением катодного воздействия увеличивается и доля электрохимического никеля в покрытии. Для оценки доли электрохимического никеля в образцах эксперименты проводили в растворах сульфатного электролита химического никелирования без добавления гипофосфита.

Полученные значения доли электрохимического никеля при совместном электрохимическом осаждении представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость теоретической доли электрохимического никеля от смещения потенциала

Смещение потенциала, В	Масса никелевого покрытия, г	Масса электрохимического никеля, г	Доля, %
- 0,01	0,0244	0,0020	8,08
- 0,03	0,0269	0,0022	8,00
- 0,05	0,0296	0,0029	9,95
- 0,08	0,0362	0,0054	14,84
- 0,10	0,0386	0,0091	23,70
- 0,15	0,0412	0,0129	31,38
- 0,20	0,0527	0,0223	42,24
- 0,25	0,0571	0,0300	52,54
- 0,30	0,0616	0,0329	53,39
- 0,35	0,0682	0,0374	54,83
- 0,40	0,0833	0,0511	61,30

Согласно полученным данным, при совместном методе получения покрытий с увеличением электрохимического воздействия наблюдается увеличение и доли электрохимического никеля в образцах. Таким образом, отсутствие фосфора в покрытиях, полученных при смещении потенциала более 0,10 В, не может быть объяснено полным отсутствием химически осажденного никеля.

В связи с этим остается вопрос: почему при сдвиге потенциала свыше 0,10 В количество фосфора снижается до нуля? Если рассматривать процесс совместного нанесения, то схема получения покрытия представляет собой послойное осаждение никеля. Электрохимическое воздействие способствует образованию новых центров кристаллизации, на которые впоследствии осаждается химический никель. Соответственно, с ростом величины катодного смещения увеличивается и скорость образования новых центров кристаллизации. При этом захват фосфора химически осажденным никелем просто не успевает происходить, т. к. на только что полученный химический слой осаждается электрохимический.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смещение стационарного потенциала поверхности в катодную область в процессе осаждения никелевых покрытий оказывает влияние как на скорость протекания процесса, так и на состав осаждаемых покрытий. Установлено, что при сдвиге потенциала в катодную область на 0,03 В наблюдается снижение содержания фосфора в покрытии. Дальнейшее увеличение смещения до 0,08 В вызывает рост содержания фосфора за счет протекания электрохимических процессов. При сдвигах свыше 0,10 В содержание фосфора в покрытии падает до нуля.

Для изучения процессов, лежащих в основе данного явления, было проведено исследование по установлению доли электрохимического никеля в получаемых покрытиях. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что доля электрохимически осажденного никеля возрастает с увеличением сдвига стационарного потенциала, а при смещениях свыше 0,25 В начинает превалировать над химически осажденным никелем. При этом снижение содержания фосфора до нуля объясняется механизмом протекания процесса.

Применение совместного нанесения химического и электрохимического никеля позволяют получать покрытия за меньшее время, но при этом смещать потенциал поверхности в катодную область более чем на 0,10 В от стационарного потенциала не имеет смысла ввиду отсутствия фосфора в покрытии.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», проект №11.1928.2017/4.6, грант РФФИ №19-03-00160 а2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkova, I.R. The Structure and Main Characteristics of Diamond-Bearing Ni-P Coatings / I.R. Volkova, G.A. Chiganova, S.A. Kiseleva // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 95–98.
2. Effects of Ni-P amorphous films on mechanical and corrosion properties of AlO. 3CoCrFeNi high-entropy alloys / Z.H. Xia [et al.] // Intermetallics. – 2018. – Т. 94. – С. 65–72.
3. Петухов, И.В. О механизме роста Ni P-покрытий, получаемых методом химического осаждения / И.В. Петухов // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 36–43.
4. Горбунова, К.М. Физико-химические основы процесса химического никелирования / К.М. Горбунова, А.А. Никифорова. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ
В НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ
СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

5. Садаков, Г.А. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов / Г.А. Садаков, К.М. Горбунова // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – Вып. 2. – С. 230–235.
 6. Повышение производительности процесса химического никелирования / В.Д. Скопинцев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. – Т. 24. – №. 3. – С. 26–31.
 7. Ashassi-Sorkhabi, H. Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits / H. Ashassi-Sorkhabi, S.H. Rafizadeh // Surface and coatings Technology. – 2004. – Т. 176. – №. 3. – С. 318–326.
 8. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density / N.S. Qu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Т. 168. – №. 2–3. – С. 123–128.
 9. Brown, R.J.C. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces / R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Т. 12. – №. 9. – С. 2749–2754.
 10. Electroless nickel bumping of aluminum bondpads. I. Surface pretreatment and activation / D.A. Hutt [et al.] // IEEE transactions on components and packaging technologies. – 2002. – Т. 25. – №. 1. – С. 87–97.
 11. Electroless nickel plating solution and method : пат. 5910340 США / Н. Uchida [et al.]. – 1999.
 12. Влияние смещения стационарного потенциала алюминиевой поверхности на свойства никель-фосфорных покрытий / И.А. Рогова [и др.] // Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta Inzhiniring Georesursov. – 2019. – Т. 330. – №. 10. – С. 209–215.
 13. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов // Металлургия. – М. – 1985. – Т. 288.
 14. Никольский, Б.П. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Б.П. Никольский. – М., 2014.
- Рогова Инна Андреевна**, аспирант Национального исследовательского Томского политехнического университета, тел.: +7-913-815-3795, e-mail: inna.aleksenko92@mail.ru.