

Использование нестационарных режимов при электроосаждении никелевых покрытий

И. И. Фролова, Н. Д. Соловьева, И. П. Рыбалкина, Н. Е. Попова

Изучено влияние гальваностатического и импульсного режимов электролиза на свойства никелевых покрытий, полученных из малокомпонентного электролита никелирования. Установлено, что использование импульсного режима при электроосаждении никеля позволяет повысить выход по току, расширить диапазон катодных плотностей тока для получения полублестящих осадков никеля, обеспечить получение равномерных мелкокристаллических осадков из электролита без добавок поверхностно-активных веществ, повысить защитную способность никелевого покрытия. Предложен состав электролита и соответствующий ему режим электролиза, обеспечивающие стабильную защитную способность никелевого покрытия.

Ключевые слова: электролит никелирования, гальваностатический, импульсный режимы электролиза, выход по току, перенапряжение, защитная способность.

Введение

Электролитически осажденные никелевые покрытия обладают рядом функциональных свойств (коррозионная стойкость, твердость, износостойкость и др.), которые обеспечивают их широкое использование в разных отраслях. Этим объясняется неослабевающий интерес к совершенствованию технологии электроосаждения никеля: поиску компонентного состава электролита [1–5] и режимов электролиза [6–8].

Известно, что защитная способность никелевого покрытия зависит от его пористости [6], которая во многом определяется скоростью электровосстановления водорода. Снижение пористости покрытия достигается увеличением толщины покрытия, изменением состава электролита, в частности, подбором буферных добавок [3, 4], использованием импульсного и реверсивного токов. Применение нестационарных режимов электролиза позволяет уменьшить компонентный состав электролита и снизить концентрацию солей разряжающихся металлов [6, 7].

Цель настоящей работы — изучение влияния режима электролиза на свойства формирующегося никелевого покрытия на стальной основе при осаждении из малокомпонентного сульфатно-хлоридного электролита никелирования.

Методика эксперимента

В настоящей работе использовали электролит никелирования, содержащий соли никеля и борную кислоту состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 70 г/л, H_3BO_3 — X г/л. Предварительно проведенный анализ физико-химических свойств (плотность, вязкость, электропроводность) изучаемых электролитов при варьировании концентрации H_3BO_3 от 15 до 40 г/л [2] позволил рекомендовать содержание борной кислоты 25 г/л (электролит 1) и 30 г/л (электролит 2). Было установлено, что в данном диапазоне концентраций возможно образование комплексов H_3BO_3 с ионами никеля (координационное число — 3 [2]). Электроосаждение никеля на сталь марки 08кп проводили в гальваностатическом и импульсном режимах. Катодную плотность тока (i_k) изменяли от 2,5 до 6,0 А/дм². При нанесении покрытия в импульсном режиме длительность катодной поляризации (τ_k) составляла 1 с, длительность паузы ($\tau_{\text{п}}$) — 0,08 с. Время электролиза рассчитывали, исходя из толщины покрытия (δ) 10 и 15 мкм. Предварительная обработка стальной поверхности состояла в механической обработке (шлифование наждачной бумагой ГОСТ 15АМ50ВМ-76), обезжиривании, травлении в 1 н растворе соляной кислоты в течение 1 мин. Качество подготовки стали оценивали по потенциалу погружения электрода в рабочий

электролит относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Состояние поверхности электроосажденного покрытия оценивали визуально и с помощью микроскопа Альтами МЕТ 5М. Адгезию определяли в соответствии с ГОСТ 93308-88. Защитную способность никелевого покрытия оценивали по экспресс методике путем снятия потенциодинамических кривых в 3 %-м растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

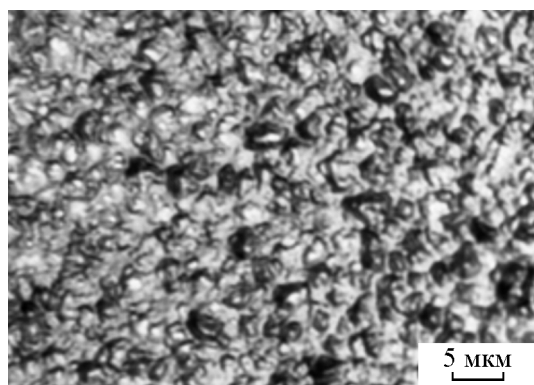
Электроосаждение никелевого покрытия из электролита с содержанием H_3BO_3 25 г/л в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока от 2,5 до 4,0 А/дм² протекает с выходом по току (B_T) 94 ± 1 % и образованием светлых матовых покрытий. Дальнейшее повышение катодной плотности (i_k) приводит к снижению выхода по току процесса никелирования до 93 – 91 % ($i_k = 4,5 - 5,0$ А/дм²), к отслаиванию покрытия и его шелушению. При увеличении i_k более 5,0 А/дм² интенсивно выделяется водород, образуется темное, плохо сцепленное с ос-

новой покрытие. Использование электролита с большим содержанием борной кислоты (электролит 2) позволяет расширить диапазон катодных плотностей тока до 6,0 А/дм², получая при этом полублестящие покрытия никеля с выходом по току 90 ± 2 %. Однако, при увеличении катодной плотности тока и, соответственно, скорости электровосстановления ионов водорода, растет диффузия его атомов в поверхностные слои электроосаждаемого никеля и в

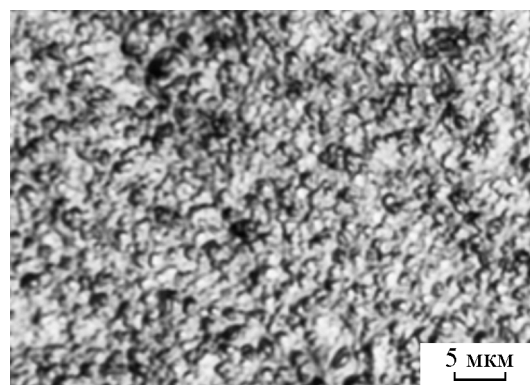
Таблица 1

Влияние плотности катодного тока (i_k) на выход по току (B_T) никелевого покрытия, осажденного из электролитов состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л, H_3BO_3 – 25 г/л (электролит 1) и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л (электролит 2) в импульсном режиме ($\tau_k : \tau_{\Pi} = 1 : 0,08$ с).
Температура электролита 20 ± 1 °C

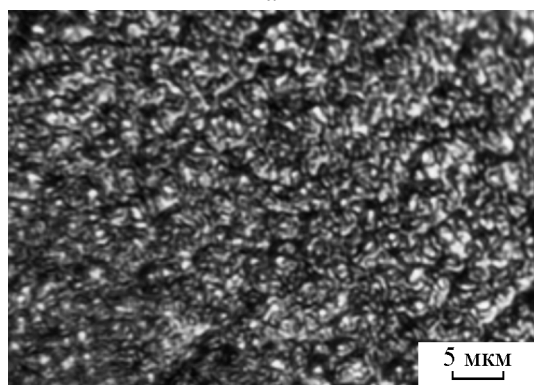
i_k , А/дм ²	Выход по току B_T , %		
	электролит 1		электролит 2
	$\delta = 15$ мкм	$\delta = 10$ мкм	$\delta = 15$ мкм
4,5	98	99	96
5,0	98	100	94
5,5	97	—	95
6,0	97	90	94



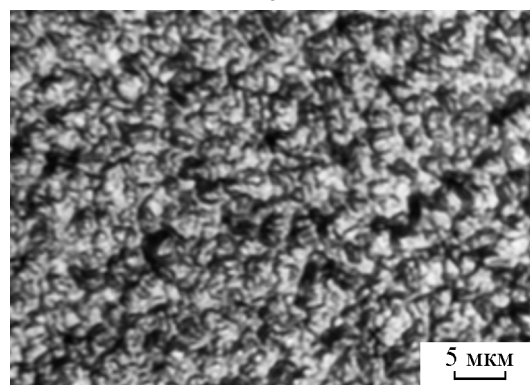
а



б



в



г

Рис. 1. Морфология поверхности электроосажденного никеля в импульсном режиме $\tau_k : \tau_{\Pi} = 1 : 0,08$ с из электролита никелирования 1 при плотности тока, i_k , А/дм²: а – 4,5, б – 5,0 и электролита никелирования 2 при плотности тока, i_k , А/дм²: в – 4,5, г – 5,5.

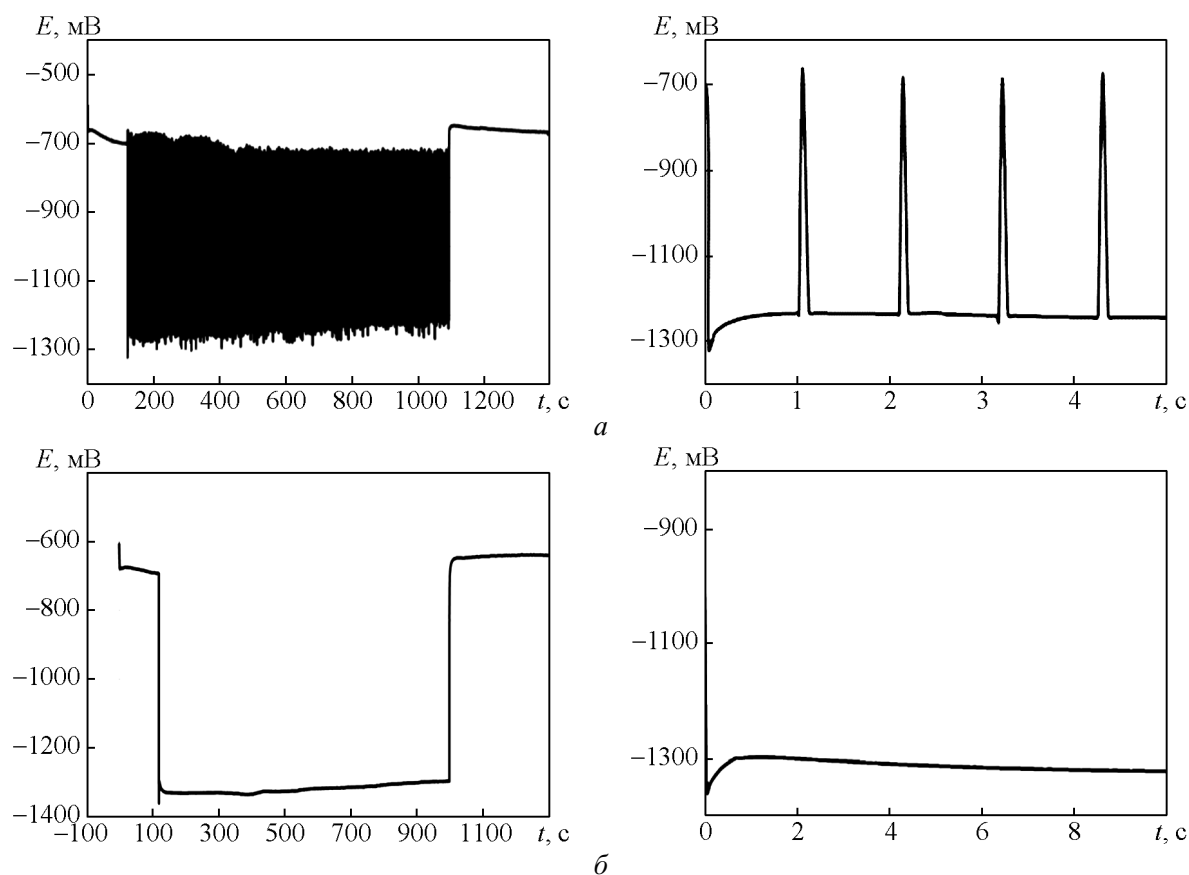


Рис. 2. E, t -кривые электроосаждения никеля на стальную основу из электролита состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л + H_3BO_3 – 30 г/л: а – в импульсном режиме $\tau_k : \tau_n = 1:0,08$ с и плотности тока 5,0 А/дм², б – в гальваностатическом режиме при $i_k = 5,0$ А/дм².

материал основы, что приводит к получению хрупких покрытий, шелушащихся по краям стального образца. Использование импульсного режима электролиза направлено на снижение наводороживания покрытия и материала основы с одновременной интенсификацией процесса. Результаты электроосаждения никелевого покрытия из электролитов изучаемого состава в импульсном режиме электролиза представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Применение импульсного тока позволило повысить выход по току (табл. 1), расширить диапазон катодных плотностей тока от 4,5 до 5,5 А/дм² для получения равномерных полублестящих никелевых покрытий с адгезией соответствующей ГОСТ 93 308-88 для электролита № 1 и до 5,5 А/дм² — для электролита № 2 (рис. 1).

Анализ E, t -кривых электроосаждения никеля на стальную основу при гальваностатической и импульсной поляризации (рис. 2) позволил определить перенапряжение процесса формирования покрытия и перенапряжение кристаллизации при изучаемых

экспериментальных условиях (табл. 2). В диапазоне катодных плотностей тока от 4,5 до 5,5 А/дм² перенапряжение кристаллизации никеля из электролита с содержанием H_3BO_3 30 г/л несколько выше, что должно обеспечить формирование более мелкокристаллического покрытия.

Как следует из табл. 2, применение импульсного режима приводит к повышению перенапряжения

Таблица 2

Перенапряжение процесса формирования покрытия (η , В) и перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$, В) при электроосаждении никеля на стальную основу в гальваностатическом (ГС) и импульсном (Им) режимах из электролитов 1, 2; $t = 20 \pm 1$ °С

i_k , А/дм ²	электролит 1			электролит 2		
	$\eta_{кр}$, В	η , В		$\eta_{кр}$, В	η , В	
		ГС режим	Им режим		ГС режим	Им режим
4,5	0,053	0,706	0,829	0,053	0,687	0,615
5,0	0,054	0,703	0,861	0,063	0,679	0,619
5,5	0,054	—	1,058	0,070	0,787	0,730
6,0	0,076	—	1,089	0,043	0,818	0,865

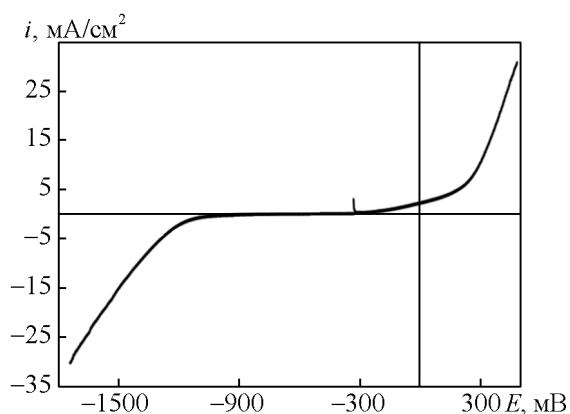


Рис. 3. Катодная и анодная ПДК в 3 %-м растворе NaCl никелевого покрытия, электроосажденного из электролита 2.

процесса электроосаждения никеля и, как следствие, к формированию мелкокристаллических покрытий, что должно отразиться на защитной способности никелевого покрытия. Результаты экспресс анализа защитной способности исследуемых никелевых покрытий, полученных на основе потенциодинамических кривых (ПДК) (рис. 3) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Область пассивного состояния (защитная способность) ΔE никелевого покрытия, электроосажденного в гальваностатическом (ГС) и импульсном (Им) режимах ($\delta = 15$ мкм)

i_k , А/дм ²	Область пассивного состояния ΔE , В		
	электролит 1 Им режим	электролит 2	
		ГС режим	Им режим
4,5	1,43	1,00	1,53
5,0	1,37	1,04	1,34
5,5	1,20	0,85	1,34
6,0	0,99	0,80	1,34

Из полученных результатов следует, что наиболее равномерные и мелкозернистые покрытия никеля, электроосажденные из электролитов изучаемых составов в импульсном режиме обладают повышенной защитной способностью по сравнению с покрытиями, полученными в гальваностатическом режиме.

Выводы

1. Получены равномерные никелевые покрытия из малокомпонентного сульфатно-хлоридного электролита никелирования с выходом по току до 95 – 98 % при использовании импульсного режима электролиза.

2. Установлен диапазон катодных плотностей тока: 4,5 – 5,0 А/дм² для электролита состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 70 г/л, H_3BO_3 — 25 г/л и 4,5 – 5,5 А/дм² для электролита состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 70 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, при котором в импульсном режиме электроосаждаются мелкозернистые покрытия, обладающие повышенной защитной способностью.

Литература

1. Антихович И.В., Аблажей Н.М., Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимическое осаждение никелевых покрытий из электролитов с изомасляной кислотой. Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов. ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. 21 – 24 апреля 2014, г. Энгельс, т. 1, с. 150 – 155.
2. Соловьева Н.Д., Фролова И.И., Легкая Д.А. Физико-химические свойства малокомпонентного электролита никелирования. Конденсированные среды и межфазные границы, 2014, т. 16, № 2, с. 201 – 205.
3. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Роль миграционного массопереноса при электроосаждении никеля из сульфатно-хлоридных и хлоридных растворов, содержащих янтарную кислоту. Электрохимия, 2008, т. 44, № 3, с. 343 – 350.
4. Перелыгин Ю.П., Киреев С.Ю., Липовский В.В., Ягниненко Н.В. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту. Гальванотехника и обработка поверхности, 2008, № 2, с. 14 – 17.
5. Соцкая Н.В., Долгих О.В. Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов с различными значениями pH. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2008, т. 44, № 5, с. 514 – 521.
6. Спиридонов Б.А., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Наводороживание никелевых покрытий, полученных на постоянном и импульсном токе. Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология” (АЭЭ), 2007, № 5 (49), с. 45 – 49.
7. Костин Н.А. Перспективы развития импульсного электролиза в гальванотехнике. Гальванотехника и обработка поверхности, 1992, № 1 – 2, с. 16 – 18.
8. Дьяченко Д.И., Фомичев В.Т. Электроосаждение сверхтонких никелевых покрытий импульсными токами большой длительности. Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов. ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. 21 – 24 апреля 2014, г. Энгельс, с. 12 – 19.

References

1. Antikhovich I.V., Ablazhej N.M., Chernik A.A., Zharskij I.M. *Ehlektrokhimicheskoe osazhdenie nikelovykh pokrytij iz ehlektrolitov s izomaslyanoj kislotoj* [Electrochemical deposition of nickel coatings from electrolytes with

- somaclonal acid]. Proc. of II Int. Conf. Actual problems of theory and practice of electrochemical. ETI (branch) SSTU named after Gagarin Y.A., April 21 – 24 2014, Engels, Russia, vol. 1, pp. 150 – 155.
2. Solov'eva N.D., Frolova I.I., Legkaya D.A. Fiziko-khimicheskie svoystva malokomponentnogo ehlektrolita nikelirovaniya [Physico-chemical properties of less component nickel plating electrolyte]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy — Condensed matter and interphases (in Rus)*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 201 – 205.
 3. Sedojkin A.A., TSupak T.E. Rol' migratsionnogo massoperenosa pri ehlektroosazhdenii nikelya iz sul'fatno-khlordnykh i khlordnykh rastvorov, sodержashhikh yantarnuyu kislotu [The role of migration mass transfer during the electro-deposition of nickel from sulfate-chloride and chloride solutions containing succinic acid]. *Elektrokhimiya — Russian journal of electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 3, pp. 343 – 350.
 4. Pereygin Yu.P., Kireev S.Yu., Lipovskij V.V., Yagninenko N.V. EHlektroosazhdenie nikelya iz kislykh sul'fatnykh ehlektrolitov, sodержashhikh molochnuyu kislotu [Electrodeposition of nickel from acidic sulfate electrolytes containing lactic acid]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti — Electroplating and surface treatment (in Rus)*, 2008, no 2, pp. 14 – 17.
 5. Sotskaya N.V., Dolgikh O.V. Elektro-osazhdenie nikelya iz glitsin-soderzhashhikh ehlektrolitov s razlichnymi znacheniyami pH [Electro-deposition of nickel from glicensteyn electrolytes with different values of pH]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashhita materialov — Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 514 – 521.
 6. Spiridonov B.A., Gusev A.L., SHalimov YU.N. Navodorozhivanie nikel'nykh pokrytij, poluchennykh na postoyannom i impul'snom toke [Hydrogen permeation of nickel coatings obtained on continuous and pulse current]. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal Al'ternativnaya ehnergetika i ehkologiya — International scientific journal Alternative energy and ecology (in Rus)*, 2007, no. 5, pp. 45 – 48.
 7. Kostin N.A. Perspektivy razvitiya impul'snogo ehlektroliza v gal'vanotekhnike [Prospects for development of pulsed electrolysis electroplating]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti — Electroplating and surface treatment (in Rus)*, 1992, no 1 – 2, pp. 16 – 18.
 8. D'yachenko D.I., Fomichev V.T. EHlektroosazhdenie sverkhtonkikh nikel'nykh pokrytij impul'snymi tokami bolshoj dlitelnosti [Electrodeposition of ultrathin nickel coatings by pulse currents with long duration]. Proc. of II Int. Conf. Actual problems of theory and practice of electrochemical. ETI (branch) SSTU named after Gagarin Y.A., April 21 – 24 2014, Engels, Russia, pp. 12 – 19.

Статья поступила в редакцию 27.01.2015 г.

Фролова Ирина Ильинична — Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.” (413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17), аспирант, заведующая лабораторией, специалист в области электроосаждения металлов. E-mail: tepeti@mail.ru.

Соловьева Нина Дмитриевна — Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.” (413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17), доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой, специалист в области электроосаждения металлов, сплавов, композиционных электрохимических покрытий и растворов электролитов. E-mail: tepeti@mail.ru.

Рыбалкина Инна Павловна — Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.” (413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17), студентка. E-mail: tepeti@mail.ru.

Попова Наталья Евгеньевна — Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.” (413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17), кандидат технических наук, доцент, специалист в области материаловедения. E-mail: popova_sopro@mail.ru.

Use of nonstationary modes in electrodeposition of nickel coatings

I. I. Frolova, N. D. Solov'eva, I. P. Rybalkina, N. E. Popova

Effect of galvanostatic and pulse modes of electrolysis on properties of nickel coatings obtained from small component electrolyte for nickel plating was studied. It is found that use of pulse mode under electrodeposition of nickel can improve the current efficiency, expand the range of cathode current densities to produce semi-bright nickel deposits, to provide a uniform fine-grained sludge from electrolyte without additives surfactants, and improve the protective capacity of the nickel coating. Proposed composition of the electrolyte and the corresponding mode of electrolysis to ensure a stable protective capacity of the nickel coating.

Keywords: the electrolyte nickel plating, galvanostatic, pulse electrolysis modes, output over-current, overvoltage, protective ability.

Frolova Irina — Engel's technological institute, branch of Saratov State technical university named after Gagarin Y.A. (17 Svoboda sq., 413100 Engels, Saratov reg., Russia), postgraduate student, head of laboratory, specialist in electrodeposition of metals. E-mail: tepeti@mail.ru.

Solov'eva Nina — Engel's technological institute, branch of Saratov State technical university named after Gagarin Y.A. (17 Svoboda sq., 413100 Engels, Saratov reg., Russia), Dr Sci (Eng), professor, head of Department, specialist in electrodeposition of metals, alloys, composite electrochemical coatings and solutions of electrolytes. E-mail: tepeti@mail.ru.

Rybalkina Inna — Engel's technological institute, branch of Saratov State technical university named after Gagarin Y.A. (17 Svoboda sq., 413100 Engels, Saratov reg., Russia), student. E-mail: tepeti@mail.ru.

Popova Natal'ya — Engel's technological institute, branch of Saratov State technical university named after Gagarin Y.A. (17 Svoboda sq., 413100 Engels, Saratov reg., Russia), PhD, associate professor, specialist in materials science. E-mail: popova_sopro@mail.ru.