

УДК.621.793.3:669.248.8

В.В. Рогожин, Е.Ю. Ананьева, М.Г. Михаленко

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ АММИАЧНО-ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Исследована возможность повышения работоспособности аммиачно-цитратных комплексных электролитов никелирования путем их разбавления по основным компонентам. На основании потенциостатических и кулонометрических измерений показано влияние разбавления электролита на выбор режима его работы.

Ключевые слова: электроосаждение, покрытия никель и никель-бор, цитратно-аммонийные комплексы, стабильность.

Комплексные электролиты никелирования позволяют получать функциональные покрытия никелем и сплавом никель-бор с разнообразными улучшенными физико-механическими характеристиками [1]. Такие покрытия являются мелкокристаллическими и более равномерными по толщине на сложнопрофилированных деталях. Это обусловлено высокой катодной поляризацией, которая в свою очередь зависит от строения комплекса. Характерной особенностью электродных процессов, протекающих с участием комплексов многих металлов, в том числе никеля, является наличие химической стадии, предшествующей стадии разряда. Наиболее известным комплексным электролитом никелирования является цитратный электролит с добавками солей аммония [3, 4].

В работе [5] сделан вывод о том, что состав электролита, определяющий вид комплекса, оказывает влияние и на процесс осаждения никеля. Например, причиной затруднения выделения на катоде никеля из цитратных электролитов является присутствие в растворе биядерных комплексов с высокими отрицательными зарядами $[\text{Ni}_2\text{HCit}_2]^{3-}$ и $[\text{Ni}_2\text{HCit}_2]^{4-}$. За счет введения хлорида аммония с целью интенсификации процесса образуются дополнительно аммонийные комплексы никеля, способные разряжаться непосредственно на катоде, а также смешанные аммонийно-цитратные комплексы. Было установлено, что количество цитрата в никелевых покрытиях, осажденных из цитратных электролитов, изменяется в зависимости от концентрации дополнительного лиганда - ионов аммония. Также наблюдается уменьшение общего количества посторонних примесей в покрытиях, за счет уменьшения содержания в них солевых и гидроокисидных соединений никеля, что вызывает значительное изменение физико-механических свойств никелевых покрытий: внутренние напряжения снижаются, а микротвердость превышает микротвердость покрытий, осажденных из стандартного сульфатного электролита, и т.п.

Опыт эксплуатации цитратных электролитов никелирования показал некоторую нестабильность их состава, связанную с выпадением труднорастворимых солей и гидроксидов в объеме электролита, которые могут в той или иной степени включаться в состав покрытий, меняя их функциональные свойства.

В нашей работе [6] расчетным путем определены области образования труднорастворимых соединений, которые формируются в цитратных электролитах. Показано, что в слабощелочных растворах возможно образование осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а при наличии в растворе сульфата и смешанной соли $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$.

Область образования гидроксида никеля расширяется с увеличением концентрации сульфата никеля. Введение лиганда – солей аммония, устраняет образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$, но увеличивает область формирования двойных солей никеля $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$; при этом образование двойных солей никеля оказывает меньшее отрицательное влияние на характеристики

электролита по сравнению с образованием твердой фазы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ вследствие более высокой их растворимостью. С целью стабилизации состава электролита в процессе эксплуатации и повышения качества осадков никеля нами рекомендовано применение электролитов никелирования с меньшим содержанием солей никеля и лигандов.

Проведенные в настоящей работе исследования преследовали цель определить оптимальный состав стабильного цитратного электролита никелирования в условиях его разбавления. Критерием, определяющим работоспособность электролита, служил катодный выход по току и вид катодных и анодных поляризационных кривых, определяющих выбор режима никелирования. В результате потенциостатических измерений, проведенных с применением потенциостатов Р-8S, были построены катодные и анодные поляризационные кривые электроосаждения и растворения никеля при различном соотношении компонентов электролита. Методом кулонометрии определены катодный и анодный выходы по току для никеля.

В качестве базового был выбран электролит состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60-170 г/л; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 220-240 г/л. Режим процесса: температура 45°C, pH=7.2. Изменения концентрации компонентов раствора сказались на поляризационных характеристиках электроосаждения никеля. Разбавление цитратного электролита по ионам никеля оказывает влияние на катодную стадию процесса, сдвигая на поляризационной кривой рабочие потенциалы осаждения никеля в отрицательную сторону (рис. 1).

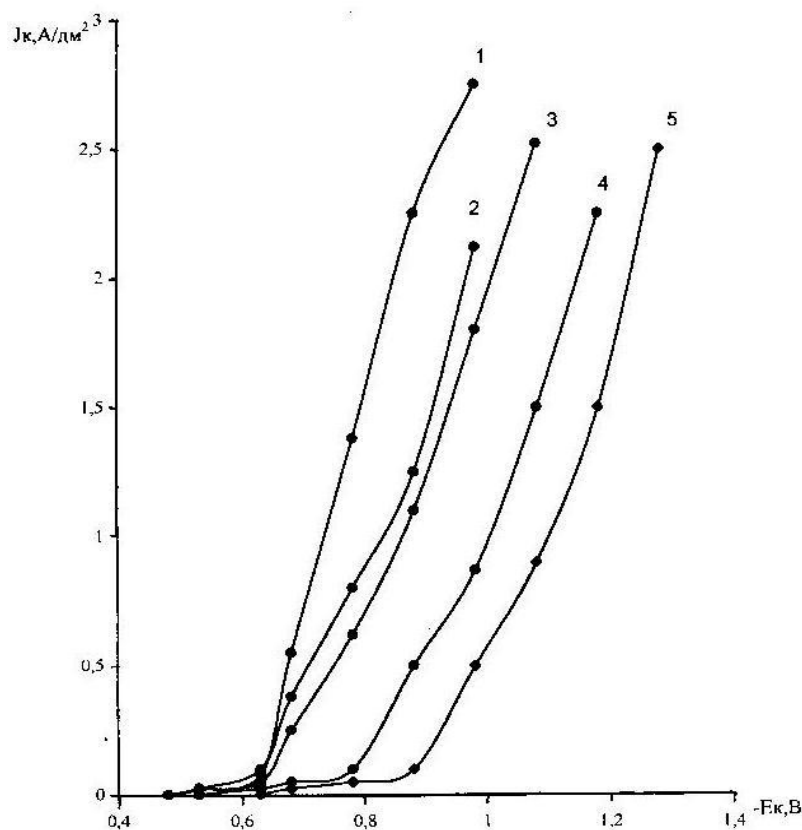


Рис. 1. Кривые катодной поляризации процесса осаждения никеля в цитратном электролите базового состава (г/л) Na_3Cit 230, NH_4Cl 20 – при концентрации сульфата никеля (г/л): 1 – 160; 2 – 120; 3 – 100; 4 – 80; 5 – 40

Доля ионов никеля, связанных в цитратный анионный комплекс, с увеличением концентрации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ возрастает. При этом повышается число цитратных лигандов в комплексе, что приводит к образованию комплексных ионов с большим отрицательным зарядом, разряд ионов никеля из которых затрудняется, вызывая увеличение катодной поляризации. Катодный выход по току при этом уменьшается (рис. 2). Таким образом, для поддержания

необходимого высокого катодного выхода по току нужно варьировать соотношение концентраций других компонентов раствора, в частности, соли цитрата.

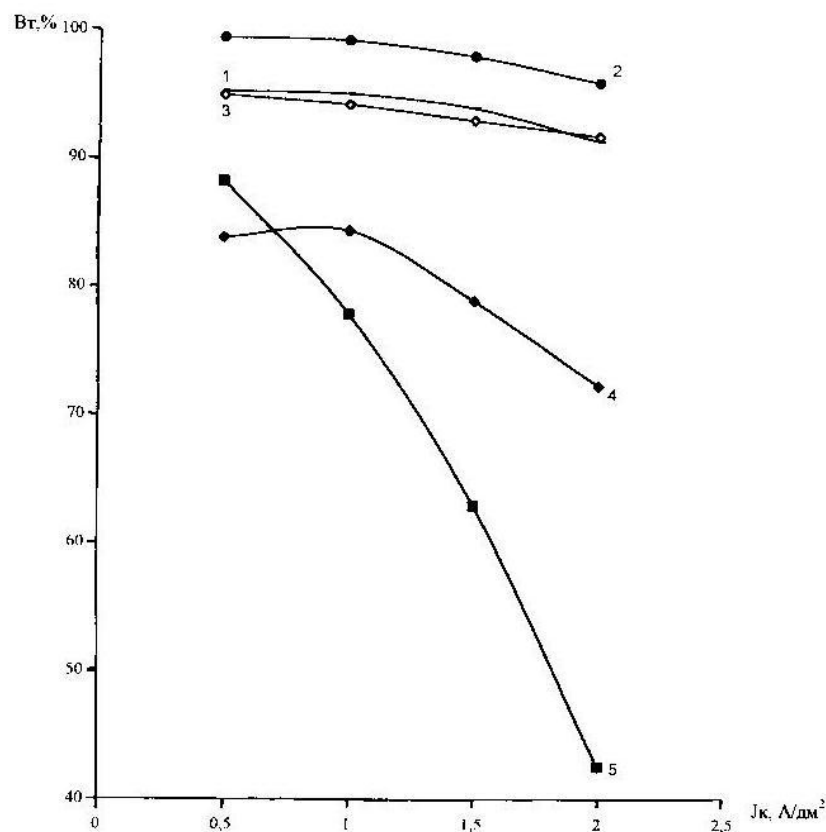


Рис. 2. Зависимость катодного выхода по току от плотности тока в цитратном электролите при $t=45^{\circ}\text{C}$:

1, 2 – соответственно катодный и анодный выходы по току в базовом электролите состава (г/л) NiSO_4 -160, Na_3Cit -230; NH_4Cl -20; 3 – катодный выход по току для разбавленного электролита состава (г/л) NiSO_4 -100, Na_3Cit -120; NH_4Cl -20; 4, 5 – соответственно анодный и катодный выходы по току, определенные без хлорида аммония в базовом цитратном электролите

Уменьшение концентрации цитрата натрия (рис. 3) в растворе вызывает смещение катодного потенциала в положительную сторону и увеличение катодного выхода по току для никеля. Увеличение V_t для никеля при снижении концентрации цитрата в разбавленных щелочных растворах сульфата никеля обусловлено [5] тем, что возрастает активная площадь никелевого катода, вследствие меньшего образования на его поверхности малорастворимых цитратных комплексов никеля, а также оксидных и гидроксидных соединений никеля.

Стабильность комплексов характеризует константа нестойкости: с повышением содержания цитратных лигандов и повышением отрицательного заряда анионного комплекса pK возрастает, устойчивость комплексов повышается. Например, величины показателей констант нестойкости цитратных комплексов при $pH=7-8$ в зависимости от числа лигандов в составе комплекса следующие:

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})]$ - $pK=4,4$; $[\text{Ni}(\text{HCit})]$ - $pK=7,85$; $[\text{Ni}_2\text{H Cit}_2]^{3-}$ - $pK=21,6$; $[\text{Ni}_2\text{H Cit}_2]^{4-}$ - $pK=30,3$.

Скорость осаждения никеля в значительной степени зависит от числа лигандов и при уменьшении концентрации цитрата в электролите оно соответственно уменьшается, снижая отрицательный заряд комплекса. Это приводит к уменьшению кинетических затруднений осаждения никеля.

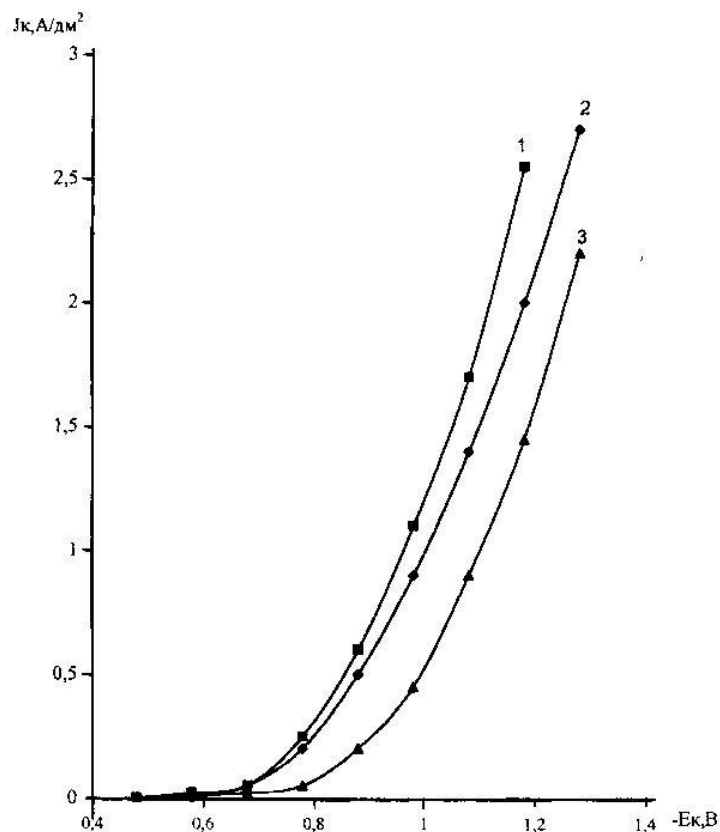


Рис. 3. Кривые катодной поляризации электроосаждения никеля из цитратного электролита $t=45^{\circ}\text{C}$, содержащего (г/л) NiSO_4 -100, NH_4Cl -20 при концентрации цитрата натрия: 1 – 120; 2 – 160; 3 – 200

Образующаяся на катодной поверхности пленка из малорастворимых соединений может включаться в катодный осадок и ухудшать функциональные свойства покрытий. Таким образом, уменьшение концентрации цитрата должно положительно сказаться и на функциональных свойствах никелевых и никель-борных покрытий. Хлорид аммония оказывает влияние, как на катодную, так и на анодную стадию процесса осаждения никеля.

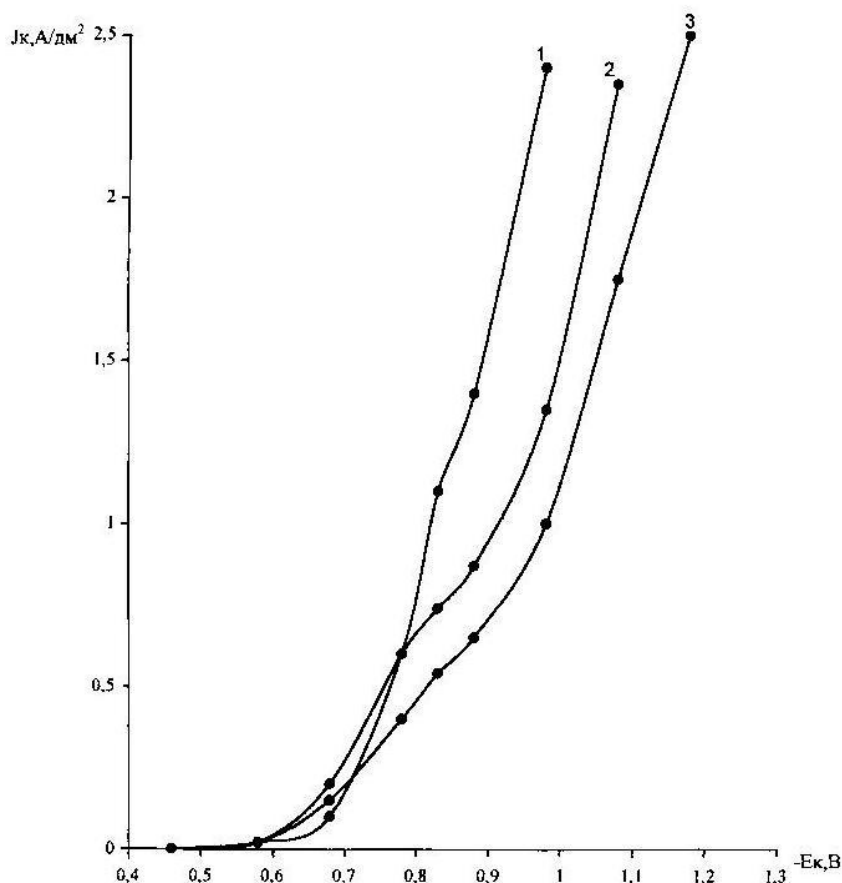
В цитратном электролите базового состава на катодной поляризационной кривой наблюдается область перегиба, что может свидетельствовать о наличии предельного тока, осаждения никеля (рис. 4). Катодный выход по току при этом не достигает 100%, так как некоторая доля тока идет на выделение водорода (рис. 2).

Введение в электролит в качестве дополнительного лиганда хлористого аммония приводит к уменьшению величины катодной поляризации вследствие увеличения концентрации разряжающихся ионов за счет образования менее прочных аммиачных комплексов, скорость электроосаждения никеля возрастает. Очевидно, в прикатодном пространстве часть ионов NH_4^+ может переходить в форму NH_3 с образованием нового менее прочного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, способного разряжаться непосредственно на катоде с меньшей поляризацией [5].

При увеличении pH раствора в ходе электролиза равновесие смещается в правую сторону:



В результате этого увеличивается концентрация $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и тем самым повышается предельный ток, а катодная поляризация снижается (рис. 4).



**Рис. 4. Кривые катодной поляризации электроосаждения никеля в цитратном электролите, содержащего (г/л) NiSO_4 -160, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ -230, при 45°C :
1 – в присутствии NH_4Cl (20 г/л); 2 – без NH_4Cl ; 3 – с добавкой NaCl (20 г/л)**

С ростом концентрации ионов NH_4^+ в приэлектродном слое повышается содержание комплексов, показатель константы нестойкости у которых при $\text{pH}=7-8$ имеет относительно высокое значение: для $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ – $\text{pK}=13,71$, а для комплекса $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ – $\text{pK}=38,15$. Преобладание положительно заряженных аммиачных комплексов при увеличении количества лиганда - аммония, способствует протеканию катодного процесса с меньшими поляризационными затруднениями (рис. 5).

Кроме того, ионы NH_4^+ могут образовывать при взаимодействии с гидроксильными ионами, находящимися у катодной поверхности, аммиак, который растворяет гидроксид никеля, в той или иной степени влияющий на твердость получаемого осадка и его внутреннее напряжения [1, 5]. Таким образом, изменение концентрации хлорида аммония влияет на свойства осаждаемых никелевых и никель-борных покрытий.

С целью выявления действия ионов хлора на катодный процесс осаждения никеля поляризационные кривые были сняты для цитратного электролита, в котором хлорид аммония замещался на соответствующее количество хлорида натрия. Наблюдаемая катодная поляризация процесса возрастает вследствие конкуренции механизмов переноса ионов Na^+ и Ni^{2+} , катодный выход по току заметно снижается (рис. 2). Катион, с которым вводится хлор-ион, существенного влияния на анодную поляризацию не оказывает (рис. 6). Анодный выход по току (рис. 2) остается постоянным, так как хлор-ион действует как эффективный депассиватор никелевых анодов.

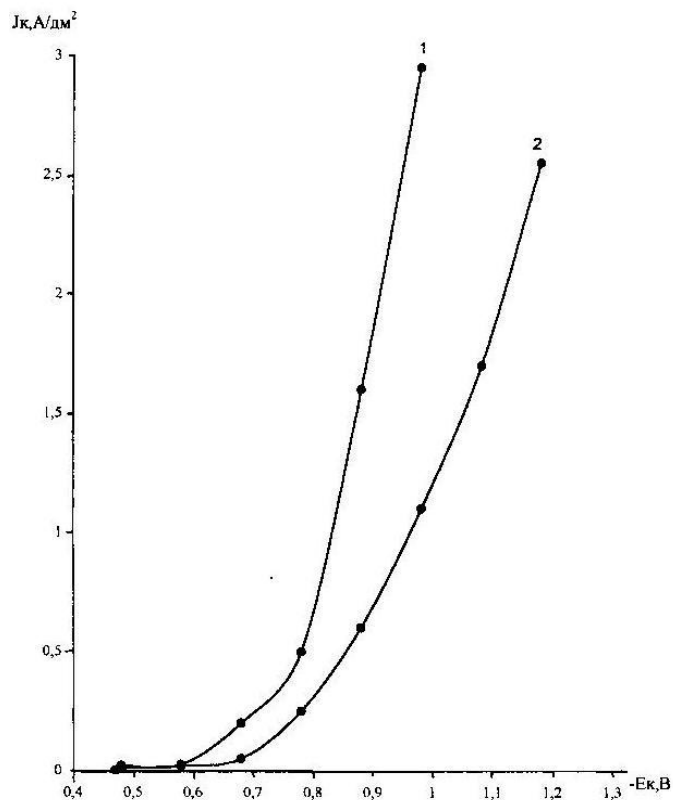


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые, полученные при осаждении никеля из цитратного электролита состава (г/л) NiSO₄-100, Na₃C₆H₅O₇-160 с различным содержанием NH₄Cl: 1 – 50 г/л; 2 – 20 г/л

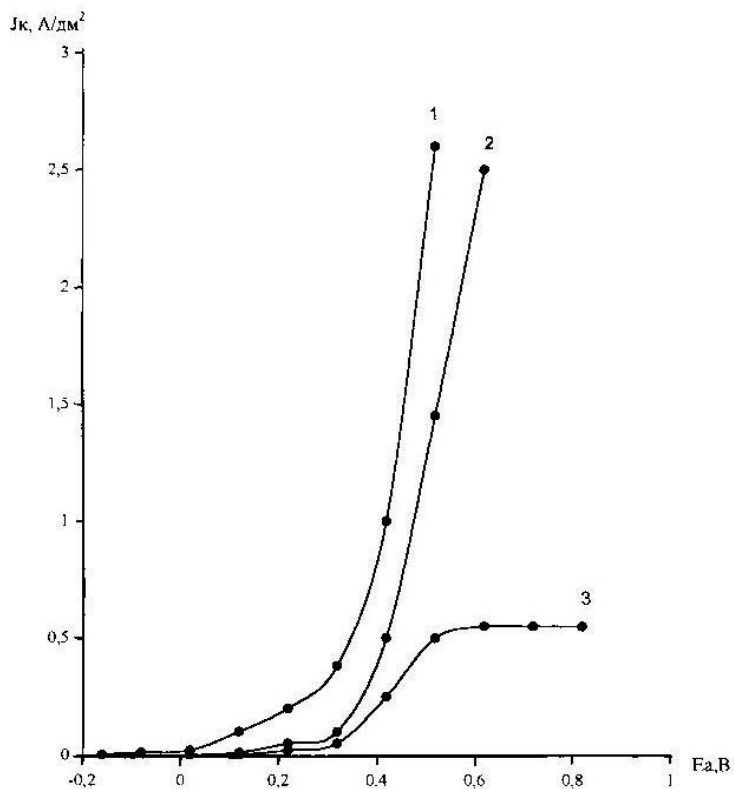


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые электроосаждения никеля в цитратном электролите основного (базового) состава: 1 – с добавкой NaCl (20 г/л); 2 – в присутствии NH₄Cl (20 г/л); 3 – без NH₄Cl

Для определения стабильности электролита в присутствии вышеуказанных комплексных соединений был проведен следующий эксперимент: электролиты, содержащие помимо сульфата никеля (100 г/л) цитрат натрия – 120 г/л или хлорид аммония – 20 г/л, при определенных рН, соответствующих образованию комплексов, выстаивались при температуре около 5°C в течение одного месяца. По окончании эксперимента визуально отмечалось присутствие труднорастворимых осадков в растворе. Осадки зеленого цвета наблюдались в электролите состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 120 г/л при всех рН, изменяющихся от 6 до 7,5 с интервалом 0,5.

При тех же значениях рН в электролите, содержащем вместо цитрата хлорид аммония при той же концентрации сульфата никеля не отмечено выпадение твердой фазы в электролите. Очевидно, соли никеля, содержащие цитратные комплексы, обладают меньшей растворимостью, чем аммонийно-сульфатные.

На основании проведенных исследований предложено использовать разбавление цитратного электролита по сульфату и цитрату никеля. Разбавленный электролит содержит $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 120 г/л, NH_4Cl – 20 г/л и имеет характеристики, близкие к характеристикам используемого ранее концентрированного электролита, в частности выход по току составляет 93-95% при рабочей плотности тока 1 А/дм^2 , что удовлетворяет условиям традиционного процесса осаждения никеля и его сплавов.

Библиографический список

1. **Пурин, В.А.** Электроосаждение ряда металлов из комплексных (нецианистых) электролитов / В.А. Пурин. – Л.: ЛДНТП, 1968. – 32 с.
2. **Рогожин, В.В.** Электрохимическое осаждение функциональных покрытий никель-бор: монография / В.В. Рогожин; НГТУ. – Н. Новгород, 012. – 112 с.
3. **Грилихес, С.Я.** Электролитические и химические покрытия / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
4. Пат. 2329337/С1 РФ МКИ8 С25Д3/56. Электролит для электрохимического осаждения покрытий никель-бор / Е.Ю. Ананьева, В.В. Рогожин.
5. **Ясконене, С.И.** Исследование процессов электроосаждения никеля из цитратных растворов: дисс. ... канд., Вильнюс, 1979. – 102 с.
6. **Рогожин, В.В.** Повышение работоспособности цитратного электролита никелирования / Е.Ю. Ананьева, В.В. Бенсон, М.Г. Михаленко // Труды НГТУ. 2012. № 4. С. 266–272.
7. **Ананьева, Е.Ю.** Особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой диметиламинборана (ДМАБ) / Е.Ю. Ананьева, В.В. Рогожин // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. №1. С. 23–27.

*Дата поступления
в редакцию 26.04.2013*

V.V. Rogozhin, E.Y. Ananieva, M.G. Mikhailenko

FEATURES of an ELECTRODEPOSITION NICKEL COVERS FROM DILUTED AMMONIUM-CITRIC ELECTROLYTES

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev

The capability of increase function ability ammonium-citric nickel electrolytes is investigated by means of them dilute. On the basis potentiostatic and coulometric methods the influence of electrolytes diluting on a selection of its activity mode is shown. Is established, that diluting of an electrolytes basic components eliminates occurrence insoluble salts in volume, the quality received nickels covers does not worsen, thus the size of a current efficiency for nickel varies a little.

Key worlds: electroplating, nickel and nickel-boron coatings, ammonium-citric electrolytes.