

УДК 621.357.7

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Иванов В.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru*

Исследован механизм электроосаждения никеля из хлоридного электролита. Показано, что при электроосаждении в прикатодном слое образуются тонкодисперсные системы основных соединений никеля за счет подщелачивания электролита, которые оказывают влияние на скорость нанесения электроосаждаемого металла. Скорость процесса электроосаждения никеля из хлоридного электролита в отсутствие искусственной конвекции лимитируется стадией массопереноса никельсодержащих частиц из объема электролита к поверхности катода. Скорости массопереноса при повышенных температурах (особенно при температуре выше 40°C) может быть обусловлено механизмом доставки ионов в присутствии коллоидов и тонкодисперсных соединений электроосаждаемого металла, а также за счет гидролиза и образования высокодисперсной твердой фазы, состоящей из основных соединений никеля.

Ключевые слова: никель, электролит, тонкодисперсные соединения, электроосаждение, прикатодный слой, скорость осаждения, механизм, массоперенос, диффузия, конвекция, лимитирующая стадия

MECHANISM OF THE NICKEL ELECTROPLATED FROM CHLORIDE ELECTROLYTE

Ivanov V.V., Balakay V.I., Arzumanova A.V.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The mechanism of electroplating of nickel from chloride electrolyte was investigated. It is shown, that at electroplating into layer near cathode are formed fine basic compounds of nickel at the expense of alkalinizing of the electrolyte, which influence on to speed drawing of electroplated metal. The speed of the electroplating process from nickel chloride electrolyte in the absence of artificial convection is limited by mass transfer stage nickel containing the particles from the volume of electrolyte to the cathode surface. Speeds of mass transfer at elevated temperatures (especially when the temperature is above 40°C) may be due to the delivery mechanism of ions in the presence of colloids and fine compounds of electroplating metal, as well as through hydrolysis and formation of the fine solid phase, consisting of basic compounds of nickel.

Ключевые слова: nickel, electrolyte, fine compound, electroplating, near the cathode layer, deposition rate, mechanism, mass transfer, diffusion, convection, sunset stage

Известно, что основным препятствием ускорения процессов электроосаждения металлов и сплавов является низкая скорость массопереноса реагентов к поверхности катода. Применяемые способы интенсификации гальванических процессов не всегда технически и экономически приемлемы из-за присущих им недостатков. Например, ухудшается равномерность распределения покрытия по поверхности изделия, увеличиваются материальные и энергетические затраты, ухудшаются условия труда и др.

Влияние различных факторов, в частности, состава электролита, наличия ультрадисперсных соединений, режимов нанесения и др. на свойства композиционных покрытий, полученных электролизом и химическим осаждением, изучали в [1, 7-12, 17, 18]. Для композиционных покрытий отмечен синергический эффект, заключающийся в улучшении антифрикционных и износостойких свойств по сравнению с аддитивной моделью [17, 20-23]. Однако, неясен механизм осаждения металла из рас-

творов, обуславливающий повышенные физико-химические и физико-механические характеристики данных покрытий.

Влияние тонкодисперсных соединений электроосаждаемых металлов, восстанавливающихся на катоде одновременно с ионами этих металлов, заключается в изменении механизма получения гальванопокрытий, приводящего к интенсификации процесса, если лимитирующей его стадией является диффузия [13]. При этом изменяются поляризация, свойства гальванических осадков, зависимость их, а также свойств электролитов от состава и особенностей тонких дисперсий, способа и механизма их возникновения и т.д. Механизм рассматриваемых явлений отличается большой сложностью и влиянием на него многих факторов, которые трудно учесть теоретически и использовать на практике. Этими факторами являются размер и стабильность тонкодисперсных частиц соединений металла, их дисперсность, морфология, собственная электропроводность и диэлектрическая по-

стоянная, напряженность электрического поля в трудноразмешиваемой части диффузионного приэлектродного слоя катода и др.

В электролитах никелирования тонкодисперсные соединения электроосаждаемого металла могут возникать в электролите при его приготовлении, при растворении анода, за счет изменения pH в прикатодных слоях в процессе электролиза. В работе авторов [4] показано, что при электроосаждении никеля происходит подщелачивание прикатодного слоя и появляются условия образования высокодисперсных золь гидроксидов никеля, толщина которых превышает толщину диффузионного слоя. Наличие золь подтверждено с помощью электронного микроскопа. Установлено, что на покрытиях присутствует гидроксид никеля ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), который образуется во время электролиза. Чувствительным методом радиоактивных изотопов установлено присутствие гидроксидных соединений на никелевых гальванических осадках. Количество никелевого покрытия соизмеримо с количеством никеля в составе гидроксида при малых толщинах, а затем, с увеличением толщины слоя концентрация никеля, падает. Даже на свежеосажденном никеле после промывки в воде на поверхности имеется пленка гидроксида толщиной примерно 0,06 г/м² в пересчете на никель. Это говорит о том, что при электролизе на поверхности электрода находится пленка, которая экранирует поверхность и тем самым затрудняет подвод к электроду из прикатодного слоя катионов никеля.

Массоперенос дисперсных частиц к катоду и образование их в приэлектродном слое и на самом электроде за счет протекания вторичных реакций открывает возможности для осуществления эффекта, который приводит к возникновению потоков ионов, в том числе потоков разряжающихся ионов, а также жидкости в слабо размешиваемой части диффузионного слоя электрода. Данная жидкость преимущественно и представляет наибольшие затруднения для массопереноса конвекцией. При определенной концентрации дисперсной фазы тонкодисперсные системы в диффузионном слое можно рассматривать как подвижную систему пор. Такие системы, помимо того, что их элементы восстанавливаются на катоде, обеспечивают возможность возникновения равновесных и неравновесных электроповерхностных явлений, которые могут существенно увеличивать массоперенос по сравнению с предельным током диффузии. Это – явления электроосмоса и электрофореза, возможно также диэлектрофореза, диполофореза, диффузиофореза, приводящие к возникновению потоков

ионов, частиц и своеобразного эффективного размешивания прилегающей к катоду части диффузионного слоя, в которой очень низка скорость конвекции и которая представляет наибольшие затруднения для массопереноса.

С целью накопления нового фактического материала, позволяющего установить реализуемый механизм, изучено влияние температуры на процесс электроосаждения никеля из низкоконцентрированного хлоридного электролита.

Материалы и методы исследования

Для исследований использовали электролит состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 100, борная кислота 35, хлорид аммония 20, хлорамин Б 1,0, КОБ 5, pH 1,0 – 5,0 и температура 20 – 60°C. Электролит готовили из реактивов квалификации «чда» и дистиллированной воды.

Поляризационные зависимости получали потенциодинамическим методом с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Для получения хронопотенциограмм использовали потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8, синхронизированный с запоминающим устройством (осциллографом С-8-12). Все измерения проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2, которую термостатировали с помощью ультрагермостата УТУ-4. В качестве исследуемых электродов использовали никелевые пластинки с рабочей поверхностью 3×3 мм (хронопотенциометрические измерения) и 10×10 мм (поляризационные измерения). Нерабочие стороны электродов изолировали эпоксидным компаундом. Потенциал исследуемых электродов измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на водородную шкалу потенциалов.

Для исключения влияния естественной конвекции, при хронопотенциометрических измерениях плотность тока выбирали таким образом, чтобы переходное время не превышало 1 мин [5]. Измерение pH прикатодного слоя производили, используя метод металловодородного электрода [2].

Результаты исследования и их обсуждение

Электроосаждение никеля из хлоридного электролита сопровождается увеличением pH прикатодного слоя до 5,8 – 6,8 в рабочих областях катодных плотностей тока при pH в объеме электролита 1,0, что приводит к образованию в прикатодном слое тонкодисперсных систем основных соединений никеля.

Методом хронопотенциометрии получены зависимости переходного времени от плотности тока при различных температурах электролита. На рис. 1 приведена зависимость величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока для низкоконцентрированного хлоридного электролита при различных температурах. Как видно из хода этих кривых произведение $j \cdot \tau^{1/2}$ не зависит от плотности тока как при комнатной, так и при других температурах.

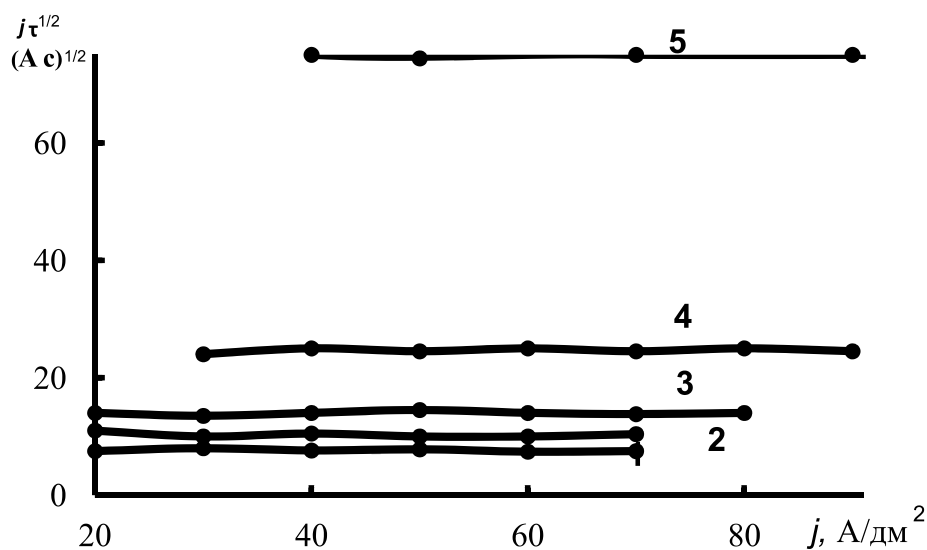


Рис. 1. Зависимость величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока в электролите состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 100, борная кислота 35, хлорид аммония 20, хлорамин Б 1,0, КОБ 5, рН 1,0, температурах, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 5 – 60

На рис. 2 приведена зависимость величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от температуры. Для процессов, контролируемых диффузией, скорость массопереноса пропорциональна квадрату произведения $j \cdot \tau^{1/2}$. При повышении температуры от 20 до 50°С скорость массопереноса увеличивается в примерно 3,5 раза, а в интервале температур от 50 до 60°С скорость возрастает почти в 3,1 раза. Общее увеличение скорости массопереноса при повышении температуры от 20 до 60°С происходит при-

мерно в 11 раз. Из экспериментальных данных следует, что скорость процесса электроосаждения никеля из хлоридного электролита в отсутствие искусственной конвекции лимитируется стадией массопереноса никельсодержащих частиц из объема электролита к поверхности катода. Скорость массопереноса как при комнатной, так и при повышенных температурах, в отсутствие КОБ не изменяется, и зависимость произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока остается такой же.

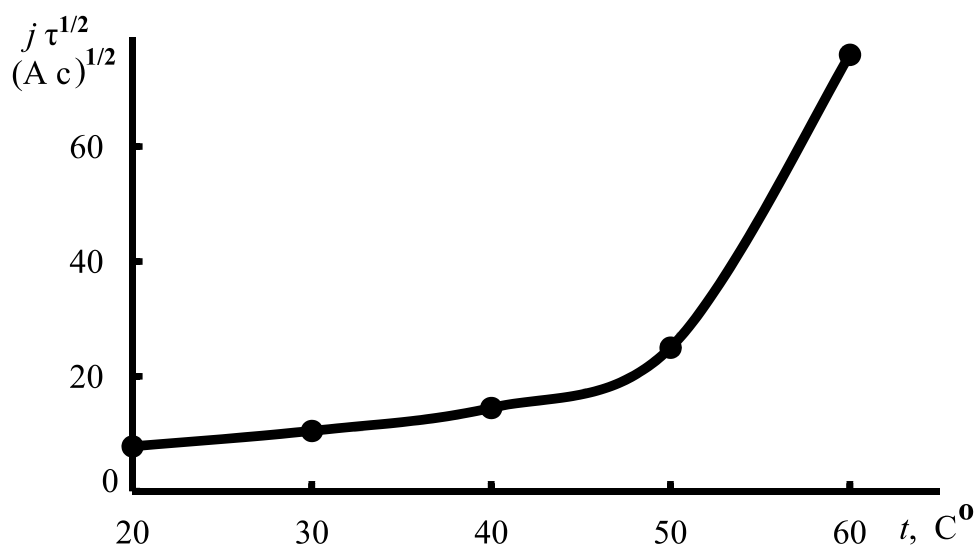


Рис. 2. Зависимость величины произведения $j \cdot \tau^{1/2}$ от температуры электролита состава, хлорид никеля шестиводный 100, борная кислота 35, хлорид аммония 20, хлорамин Б 1,0, КОБ 5, рН 1,0

Полученные экспериментальные данные могут позволить установить механизм процесса электроосаждения никеля в рассмотренных условиях. Так, если рассчитать по уравнению Сэнда [6] коэффициент диффузии ионов никеля при температуре 25°C, получим значение $0,42 \cdot 10^{-9}$ м²/с, которое согласуется со справочными данными (для разбавленных растворов $D = 0,69 \cdot 10^{-9}$ м²/с) [16]. Подобный расчет для 60°C дает значение $D = 36,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с, которое маловероятно, поскольку истинный коэффициент диффузии в исследуемом интервале температур более вяло (линейно) зависит от температуры. Следовательно, при температуре 60 °С разряжающиеся соединения никеля доставляются к поверхности катода не за счет диффузии.

нейной зависимости предельной плотности тока от скорости изменения потенциала от 20 до 80 мВ/с [3, 5] в степени $\frac{1}{2}$ ($j = f(V^{1/2})$) указывает на недиффузионные затруднения процесса.

На такой механизм процесса указывают также высокие температурные коэффициенты, составляющие при pH 1,0 для интервала температур 20 – 60°C – 2,3% на градус, для интервала температур 50 – 60 °С – 6,4% на градус (рис. 3). Температурный коэффициент $W = 100 \times D j_{\text{пр}} / j_{\text{пр}} \times \Delta t^\circ$ для предельного диффузионного тока обычно составляет 1,6 – 1,9% на градус (для ионов водорода – лишь 1,19% на градус) [15]. Конечно, по потенциодинамическим измерениям на твердых электродах о температурных коэффициентах можно судить лишь прибли-

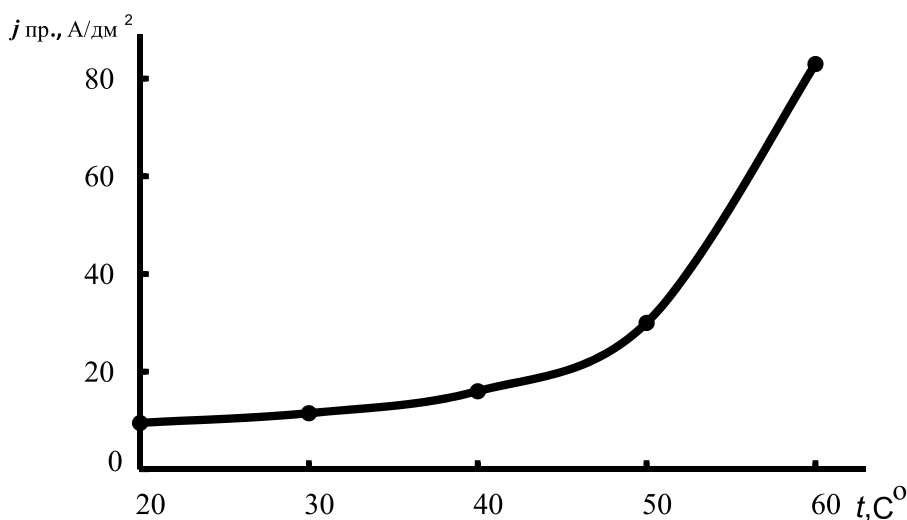


Рис. 3. Зависимость предельной плотности тока от температуры в электролите состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 100, борная кислота 35, хлорид аммония 20, хлорамин Б 1,0, КОБ 5 при pH 1,0

Резкое возрастание произведения $j \cdot \tau^{1/2}$, а, следовательно, и скорости массопереноса при повышенных температурах (особенно при температуре свыше 40°C) может быть обусловлено и особым механизмом доставки ионов в присутствии коллоидов [13]. При температурах выше 40°C, вероятно, за счет гидролиза, образуется высокодисперсная твердая фаза, состоящая из основных соединений никеля. Значительное увеличение количества дисперсных частиц в хлоридном электролите никелирования при повышении температуры от 20 до 60 °С наблюдали авторы работы [14].

Дополнительно для определения природы замедленной стадии использован метод хроновольтамперометрии. Наличие нели-

женно. Однако величины их в рассматриваемом случае весьма высоки.

Увеличение массопереноса в низкоконцентрированном хлоридном электролите никелирования с pH 1,0 при повышении температуры от 20 до 60 °С объясняется усилением гидролиза солей никеля [19] и большей вероятностью образования эффективной подвижной системы пор из восстанавливающихся на катоде тонкодисперсных систем соединений никеля в прикатодном слое.

Скорость процесса лимитируется активационными ограничениями; не ясно, с чем связано возникновение предельных плотностей тока на поляризационных характеристиках. Тут возможны два предположения:

1) предельная катодная плотность тока является предельным кинетическим током, вызванным замедленностью предшествующего распада тонкодисперсных соединений у поверхности электрода;

2) предельная катодная плотность тока возникает потому, что возрастание напряженности электрического поля у катода при высоких плотностях тока приводит к быстрой коагуляции тонкодисперсных систем у катода, а это нарушает оптимальную подвижную систему пор в прикатодном пространстве, которая может привести к возникновению электроповерхностных явлений и интенсификации электроосаждения никеля.

Известно, что в растворах электролитов при повышении температуры возрастает предельная плотность тока диффузии. В хлоридных электролитах предельная рабочая плотность тока в этом случае на два порядка выше, что указывает на особый механизм восстановления ионов никеля в этих растворах.

Выводы

Электроосаждение никеля из хлоридного электролита приводит к образованию в прикатодном слое тонкодисперсной системы основных соединений никеля, которые оказывают влияние на скорость массопереноса разряжающихся тонкодисперсных частиц электроосаждаемого металла.

Скорость процесса электроосаждения никеля из хлоридного электролита в отсутствие искусственной конвекции лимитируется стадией массопереноса никельсодержащих частиц из объема электролита к поверхности катода.

Скорость массопереноса при повышенных температурах (особенно при температуре свыше 40 °С) может быть обусловлена механизмом доставки ионов в присутствии коллоидов и тонкодисперсных соединений электроосаждаемого металла, а также за счет гидролиза и образования высокодисперсной твердой фазы, состоящей из основных соединений никеля.

Список литературы

1. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., и др. // Успехи соврем. естествознания. – 2015. – № 11.

2. Березина С.И., Воздвиженский С.Г., Дезидерьев Г.П. // Журнал прикладной химии. – 1952. Т. 25. – С. 994.

3. Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.

4. Гальдикене Р.П., Шальвене Ж.П., Петраускас А.В. // Защита металлов. – 1994. – Т. 30. № 6. – С. 642–645.

5. Галос З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

6. Захаров М.С., Баканов В.И., Пнев В.В. Хронопотенциометрия. – М.: Химия, 1978. – 200 с.

7. Иванов В.В., Балакай В.И., Щербаков И.Н. и др. // Успехи соврем. естествознания, 2015. – №1 (часть 8). – С.1335-1338.

8. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.

9. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – №5. – С.47-50.

10. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – №6. – С.99-102.

11. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Старунов А.А., Балакай В.И. // Соврем. наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С.49-52.

12. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Старунов А.В., и др. // Соврем. наукоемкие технологии. – 2015. – № 9. – С.25-28.

13. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 33. – М.: ВИНТИ, 1990. – С. 50 – 81.

14. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Балакай В.И., Растворцева Т.П. // Теория и практика гальванопокрытий из коллоидных систем и нетоксичных электролитов: Межвуз. сб. науч. тр. Новочеркасск: НПИ, 1989. С. 12 – 16.

15. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярнография в органической химии. – Л.: Химия, 1975. – 351 с.

16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

17. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т., и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.

18. Щербаков И.Н., Тамазова Н.А., Иванов В.В. // Соврем. наукоемкие технологии. – 2014. №11. – С.48-50.

19. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. N.Y.: John Wiley and Sons. 1976.

20. Ivanov V.V. // International journal of experimental education, 2014. – № 4. – Part 2. – С.58-59.

21. Ivanov V.V. // International journal of experimental education, 2014. – № 4. – Part 2. – С.59-60.

22. Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – С.36-37.

23. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – С.48.