На правах рукописи

Логинова Ольга Юрьевна

Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор

05.17.03 − Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Цупак Татьяна Евгеньевна,
профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Перелыгин Юрий Петрович,
заведующий кафедрой «Химия» Пензенского государственного университета

кандидат химических наук
Дровосеков Андрей Борисович,
старший научный сотрудник лаборатории «Строение поверхностных слоёв» Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский технологический университет

Защита состоится «19» января 2017 г. в $12^{\underline{00}}$ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета В.Т. Новиков
Д 212.204.06

Актуальность темы. Одним из главных требований к современным технологическим процессам является их экологическая безопасность. В литературе чаще встречаются работы, главным образом ориентированные на очистку сточных вод гальванического производства. Однако однобокий взгляд на проблему имеет множество минусов и отрицательные последствия: накопление продуктов работы очистных сооружений, дополнительный расход химических реагентов и воды. Поэтому важным направлением современной гальванотехники является поиск экологически более приемлемых технологий электроосаждения покрытий, процессов, в которых понижаются концентрации основных токсичных компонентов электролита.

В последнее время представляет практический интерес электроосаждение стекловидных аморфных сплавов, в том числе сплава никель-фосфор. Никель-фосфорные покрытия характеризуются высокой коррозионной стойкостью, значительной износостойкостью и твёрдостью и могут служить альтернативой хромовым покрытиям, особенно с целью упрочнения поверхности деталей сложного профиля.

Одним из способов увеличения скорости процесса осаждения никеля и композиций на его основе и улучшения качества покрытия является введение в электролиты высокоэффективных буферирующих веществ, например, аминоуксусной кислоты. Электроосаждение сплавов никеля с фосфором – сложная, требующая дополнительных исследований тема. Сведения *прикладного характера* об электроосаждении сплава никель-фосфор из электролитов с аминоуксусной кислотой в литературе отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № 10.1148.2014/К от 18.07.2014 «Ресурсосберегающие процессы формирования твёрдых и защитных покрытий».

Цель работы:

Разработать процесс осаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с пониженными концентрациями компонентов. Установить функциональные свойства полученных покрытий.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие *задачи*:

- установить оптимальные концентрации компонентов сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и параметры процесса электроосаждения сплава никель-фосфор;
- исследовать химические и физико-механические свойства электроосаждённого сплава никель-фосфор;
- определить коррозионную стойкость сплавов никеля с фосфором;
- установить сроки корректировки электролита по расходуемым компонентам и pH.

Научная новизна заключается в следующем*:*

1. Показана возможность электроосаждения сплава никель-фосфор из электролитов с пониженными концентрациями компонентов раствора.

2. Показана роль аминоуксусной кислоты в сульфатно-глицинатно-хлоридном электролите при электроосаждении сплава никель-фосфор.

3. Впервые проведены исследования физико-химических и физико-механических свойств сплава никель-фосфор, полученных из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов в сравнении с никелевыми и хромовыми покрытиями.

4. Впервые установлена возможность применения режима реверсного тока с целью увеличения рассеивающей способности электролита. Новизна разработки подтверждается заявкой на выдачу патента РФ № 2015156335.

Практическая ценность работы состоит в следующем:

1. Разработаны условия электроосаждения сплава никель-фосфор с высокой твёрдостью, износостойкостью и коррозионными свойствами из электролита с пониженными концентрациями компонентов электролита.

2. Установлены сроки корректировки электролита по гипофосфит-иону и pH.

3. Предложен способ повышения рассеивающей способности раствора электрохимического осаждения сплава никель-фосфор.

На защиту выносятся:

1. Состав сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с пониженными концентрациями компонентов с целью получение никель-фосфорных покрытий.

2. Элементный состав покрытий, микротвёрдость и морфология поверхности сплава никель-фосфор, степень его наводороживания.

3. Результаты рентгенографических, трибологических, коррозионных испытаний никель-фосфорных покрытий.

4. Возможность применения режима реверсного тока, влияние его на рассеивающую способность электролита.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на:

XXVI–XXIX Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ–2012», «МКХТ–2013» «МКХТ–2014» «МКХТ–2015», Москва, 2012–2015; IV, VI, VII Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плес, Ивановская обл., 2012, 2014, 2015; V Международной объединенной конференции (V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей», Плес, Ивановская обл., 2013; 10-ой Международной конференции «Покры-

тия и обработка поверхности», Москва, 2013; 11-ой и 12-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании», Москва, 2014, 2015.

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 16 публикациях, из них 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

Достоверность и обоснованность выводов состоит в критической обработке и систематизации литературных данных, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке и написании статей и тезисов докладов. Анализ и обсуждение результатов исследований проведены совместно с научным руководителем д.т.н., проф. Цупак Т. Е. Все экспериментальные исследования проведены автором лично, за исключением исследований методами рентгенографии, электронной микроскопии, капиллярного электрофореза и вакуумно-десорбционным методом. В их проведении и обработке полученных данных принимали участие Крутских В. М., Ляхов Б. Ф., Горюнов Г. Е, Гамбург Ю. Д., Ермоленко Ю. В., которым автор выражает благодарность.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора научной и патентной литературы, методической части, экспериментальной части, заключения, списка условных обозначений и приложений. Объём работы составляет 148 страниц, в том числе 26 таблиц и 53 рисунка. Список использованной научной и патентной литературы включает 171 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость.

1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

На основании зарубежных и отечественных литературных данных были рассмотрены химический (кратко) и электрохимический (обширно) методы осаждения сплава никель-фосфор, области его применения. Представлено несколько механизмов электроосаждения сплава никель-фосфор. Особое внимание уделено электровосстановлению ионов никеля в присутствии органических веществ, выполняющих роль буферирующего вещества и лиганда. Рассмотрены закономерности электроосаждения никеля из электролитов с аминоуксусной кислотой. Приведены сведения об используемых буферирующих добавках, фосфоросодержащих компонентах и указано на противоречивость литературных данных. Представлены сведения о влиянии различных факторов на свойства сплава никель-фосфор. По данным патентного поиска сделан вывод о том, что сплав никель-фосфор вызывает интерес зарубежных исследователей во многих областях промышленности таких как электроника, магнитные записывающие устройства, нефтяная и газовая промышленность.

В главе **2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ** описаны экспериментальные установки, реактивы, используемые в работе. Объектом исследований являлись покрытия сплавом никель-фосфор, полученные из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита (таблица 1).

Таблица 1. Составы электролитов и режимы осаждения Ni-P покрытий

№ электролита	Компоненты электролита, М (г/л)						pH	t, ^{0}C	$i_к$, А/дм^2
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	HCl	NH_2CH_2COOH (HGly)	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	Лаурилсульфат натрия (SLS)	Сахарин			
1	0,5 (140)	0,1	0,2 (15)	0,05 (5,3)	(0,05)	(2)	2,0−3,0	50±1^0 C	2−15
2	0,3−0,7 (85−200)	0,1	0,2 (15)	0,05 (5,3)	(0,05)	(2)	2,3		2−10
3	0,5 (140)	0,05−0,2	0,2 (15)	0,05 (5,3)	(0,05)	(2)	2,3		2−10
4	0,5 (140)	0,1	0,1−0,3 (7,5−22,5)	0,05 (5,3)	(0,05)	(2)	2,3		2−15
5	0,5 (140)	0,1	0,2 (15)	0,025−0,2 (2,7−21,2)	(0,05)	(2)	2,3		2−10
6	0,5 (140)	0,1	0,2 (15)	0,05 (5,3)	—	—	2,3		2−10
7	0,5 (140)	0,1	0,2 (15)	—	(0,05)	(2)	2,3		2−10

Анализ составов электролитов проводили трилонометрическим титрованием и методом капиллярного электрофореза. В качестве катодов для электроосаждения сплава никель-фосфор применяли медные, стальные и никелевые образцы, марок М-1, ст08кп ОМ и НП-2 соответственно. Физико-химические свойства сплава никель-фосфор были изучены методами: фотометричеким, РФЛА, СЭМ, РФА[1,2]. Микротвёрдость покрытий (δ 24 мкм) определяли согласно ГОСТ 9450-76 на микротвёрдомере «HVS-1000» при нагрузке 50–100 г. Износостойкость покрытий определяли методом сухого истирания на установке Taber Linear Abraser 5750 («TABER Industries», США) с ипользованием абразива CS-17 (крепкий, прочный, резина с абразивными частицами) при нагрузке 1100г. Поляризационные измерения проводили на потенциостате Р-30 «Elins». Собственную коррозионную стойкость покрытий оценивали методами получения анодных поляризационных кривых и определения потенциала и тока коррозии. Защитную способность покрытий исследовали с помощью реактива Уокера и методом Розенфельда. Стабильность электролита осаждения сплава никель-фосфор проверяли путём проведения длительного электролиза электролита №1 (pH 2,3) объёмом 1,5л при $i_к$ 5А/дм^2 Анализ электролитов по иону никеля проводили трилонометрическим методом. Определение концентраций гипофосфит- и фосфит-ионов проводили методом капиллярного электрофореза с помощью системы КЭФ «Капель 105М» («Люмэкс», Россия), оборудованной спектрофотометрическим детектором.

[1] Измерения выполнены на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева.
[2] Измерения выполнены на оборудовании лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионный состав электролитов. Сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит является сложным комплексным электролитом. Аминоуксусная кислота в электролитах выполняет роль буферирующего, комплексообразующего и поверхностно-активного вещества. Предполагается, что никель в растворе образует комплексы с сульфат-, хлорид-, глицинат-, гидроксид- и гипофосфит-ионами, с последним в электролитах осаждения сплава никель-фосфор. Из расчётных данных, выполненных для сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов, следует, что в электролитах никелирования никель содержится в виде катионов Ni^{2+} и положительно заряженных комплексов $[NiGly]^+$, $[NiCl]^+$, $[NiOH]^+$. Кроме того высока суммарная доля нейтральных комплексов никеля $[NiSO_4]^0$, $[NiGly_2]^0$, $[NiCl_2]^0$ (рисунок 1).

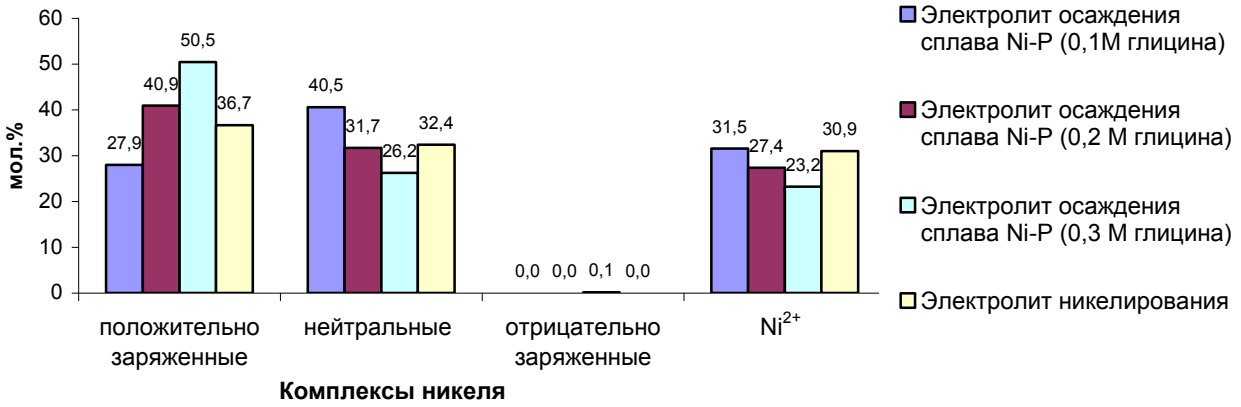

Рисунок 1. Суммарные мольные доли комплексов никеля в электролитах №4 и №7

В электролитах для осаждения сплава образуется ещё дополнительный положительно заряженный комплекс никеля с гипофосфит-ионом $[NiH_2PO_2]^+$. В электролитах с концентрацией глицина ≥0,2М никель преимущественно содержится в виде положительно заряженных комплексов, доля которых возрастает от 27,9 до 50,5 с увеличением концентрации глицина в электролитах осаждения сплава от 0,1М до 0,3М. При этом доля комплекса $[NiGly]^+$ возрастает от 17,8 до 42,8 мол.%.

На основании полученных расчётных данных можно сделать вывод, что в сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитах присутствует дополнительный способ миграции по катионным комплексам никеля, который повышает скорость доставки никельсодержащих частиц к поверхности катода, и, как следствие, реализует высокие скорости осаждения сплава Ni-P. Также стоит отметить, что согласно литературным данным, образование комплексов никеля с глицином протекает не в объёме электролита, а в адсорбционном слое на поверхности электрода.

Буферные свойства электролита. Одним из основных факторов, определяющих скорость осаждения сплава никель-фосфор, является способность электролита сопротивляться изменению pH. Введение глицина приводит к повышению значения $pH_{г.о.}$ от 6,1 (без HGly) до 6,5 при её концентрации 0,3 М и росту буферной ёмкости электролита (рису-

нок 2). С увеличением концентрации глицина буферные свойства электролитов улучшаются.

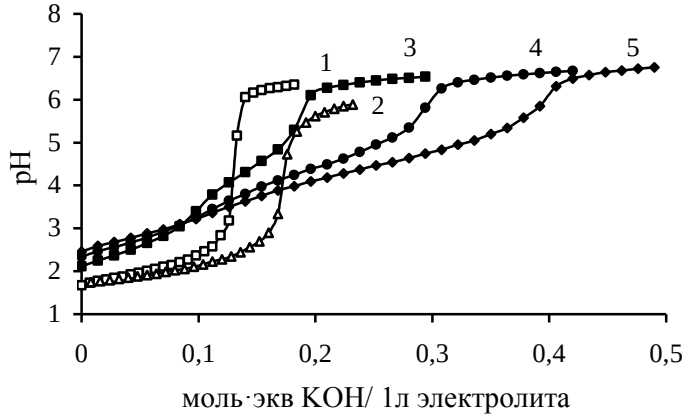

Рисунок 2. Буферные кривые электролита №4 с различной концентрацией HGly, М: 0 (кр.1); 0,1 (кр.3); 0,2 (кр.4); 0,3 (кр.5). Электролит с борной кислотой (0,5 М) – кр.2.

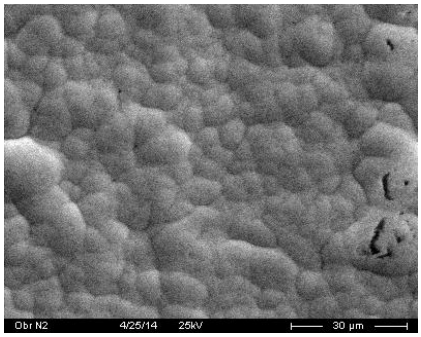

Рисунок 3. Морфология свежеосаждённого покрытия сплавом Ni-P (основа − медь) (электролит №1, $i_к$ 5 А/дм^2)

Качество Ni-P покрытий. Из всех электролитов получены гладкие, блестящие покрытия сплавом Ni-P, в некоторых случаях с мелким питтингом. Для устранения питтинга в электролит вводили 0,05 г/л SLS. Покрытия имеют глобулярную структуру (рисунок 3). При $i_к$ 2А/дм^2 наблюдается микротрещиноватость.

Выход по току сплава Ni-P. Поскольку выход по току сплава никель-фосфор в данном многокомпонентном электролите исследовался впервые, было выявлено влияние каждого из компонентов электролита и условий электролиза. Выход по току сплава никель-фосфор составлял 70 – 88 % и изменялся в зависимости от катодной плотности тока, кислотности раствора и наличия перемешивания (рисунки 4–7). Скорость электроосаждения сплава Ni-P составляла от 16 до 110 мкм/ч. Наблюдается общая закономерность роста выхода по току сплава никель-фосфор с увеличением катодной плотности тока осаждения. С повышением концентрации никеля от 0,5М до 0,7М выход по току сплава Ni-P практически не изменяется. При понижении концентрации соли никеля до 0,3 М, выход по току резко падает, качество катодных осадков ухудшается и допустимая плотность тока снижается до 7А/дм^2 (рисунок 4).

Введение органических добавок SLS и сахарина приводит к росту выхода по току на ~20% при $i_к$ 2А/дм^2 по сравнению с электролитом без органических добавок (рисунок 4, кр.2, 3). При более высоких плотностях тока выход по току сплава практически не изменяется.

Значительное влияние на выход по току сплава никель-фосфор оказывает аминоуксусная кислота (рисунок 5). Наблюдается снижение выхода по току сплава Ni- P с повышением её концентрации в электролите. Однако, увеличение концентрации HGly от 0,1 до 0,2 М позволяет повысить допустимую катодную плотность тока от 7 до 15А/дм^2.

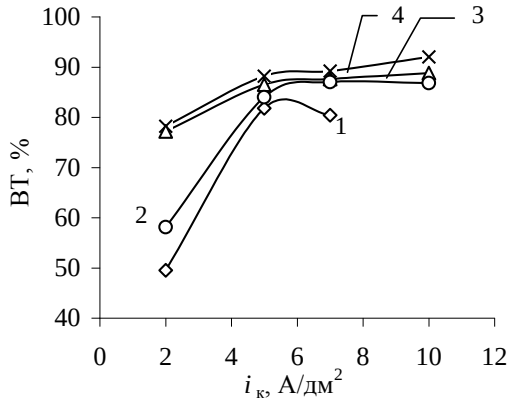

Рисунок 4. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от $i_к$ при концентрации Ni^{2+} (электролит № 2), М: 0,3 (кр.1); 0,5 (кр.3); 0,7 (кр.4). Электролит № 6 без добавок (кр.2)

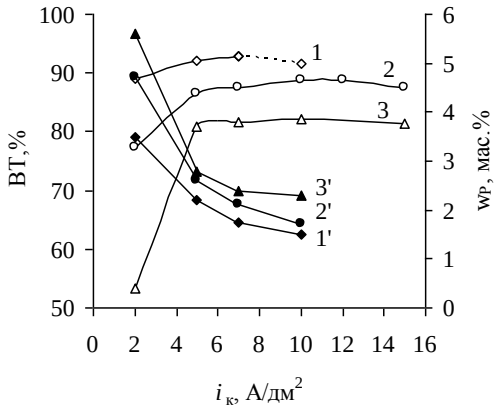

Рисунок 5. Зависимость выхода по току (кр.1-3) сплава Ni-P и содержания фосфора в сплаве (кр. 1'-3') от $i_к$ при концентрации HGly (электролит № 4), М: 0,1 (кр.1,1'); 0,2 (кр.2,2'); 0,3 (кр.3,3')

В присутствии гипофосфита натрия (0,05 М) выход по току сплава Ni-P, по сравнению с электролитом никелирования №7, увеличился почти на 6-10% при плотностях тока 5-10 А/дм^2 (рисунок 6). С увеличением концентрации гипофосфита натрия от 0,025 М до 0,2 М, при постоянном значении катодной плотности тока, выход по току сплава Ni-P проходит через максимум, соответствующий концентрации гипофосфита натрия 0,05 М, а затем выход по току сплава никель-фосфор снижается.

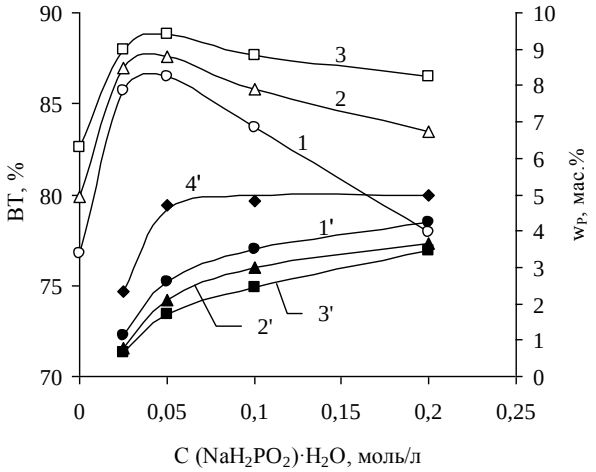

Рисунок 6. Зависимость выхода по току сплава Ni-P (кр.1-3) и содержания фосфора в сплаве (кр.1'-4') от концентрации гипофосфита натрия (электролит № 5) при $i_к$, А/дм^2: 2 (кр.4'); 5(кр.1,1'); 7 (кр.2,2'); 10 (кр.3,3')

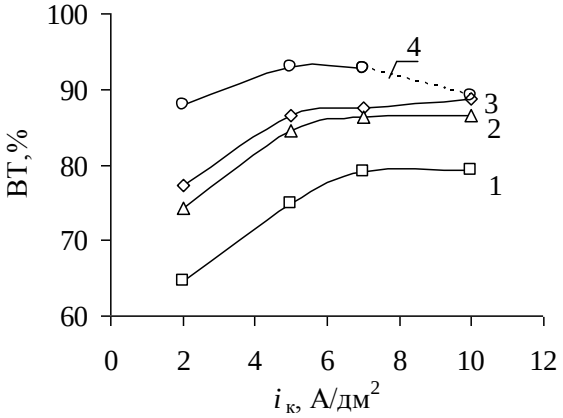

Рисунок 7. Зависимость выхода по току сплава никель-фосфор от катодной плотности тока (электролите № 1) при различном значении pH: 2,0 (кр.1); 2,2 (кр.2); 2,3 (кр.3); 3,0 (кр.4)

Выход по току сплава никель-фосфор возрастает с повышением pH электролита (рисунок 7), но приводит к снижению допустимой плотности тока до 7 А/дм^2 при pH 3 (из-за включения основных соединений никеля в катодный осадок).

Содержание фосфора в сплаве Ni-P является важным фактором, во многом определяющим физико-химические свойства сплава. Количество включенного в катодный осадок фосфора зависит от состава электролита и режима электролиза. Главным образом на изменение содержания фосфора в сплаве оказывает концентрация фосфоросодержащего компонента – гипофосфита натрия. Варьируя его концентрацию от 0,025 до 0,2 М был получен сплав с содержанием фосфора в интервале 0,7–5 мас.% (рисунок 6).

Введение сахарина и лаурилсульфата натрия приводит к снижению содержания фосфора примерно на 2 мас.% при всех $i_к$. Аминоуксусная кислота стабилизирует кислотность прикатодного слоя, тем самым оказывая воздействие на электрохимичекую реакцию восстановления фосфора ($H_2PO_2^- + 2H^+ + \bar{e} \rightarrow P + 2H_2O$), в которой участвуют ионы водорода. Увеличение концентрации аминоуксусной кислоты в электролите от 0,1 до 0,3 М приводит к росту содержания фосфора в катодном осадке в большей степени при плотности тока 2 А/дм^2 (рисунок 5). Изменение концентрации соли никеля в электролите практически не влияет на количество фосфора, включенного в покрытие при $i_к$ 5-10 А/дм^2.

На основании исследований выхода по току и состава сплава Ni-P были выбраны концентрации компонентов и режим электроосаждения сплава никель-фосфор (см. пункт 1 «Заключения»).

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что в покрытие Ni-P дополнительно включаются углерод и кислород. Наблюдается общая закономерность понижения содержания фосфора с повышением катодной плотности тока. Однако, на поверхности образцов фосфор содержится в большем количестве, чем в объёме покрытия. Так, общее содержание фосфора в покрытии (электролит №6), определяемое фотоколориметрическим методом, составляет 6,1–3,7 мас.% при $i_к$ 2–7 А/дм^2, в то время как на поверхности методом РФЛА обнаружено 12,8–8,21 мас.% фосфора.

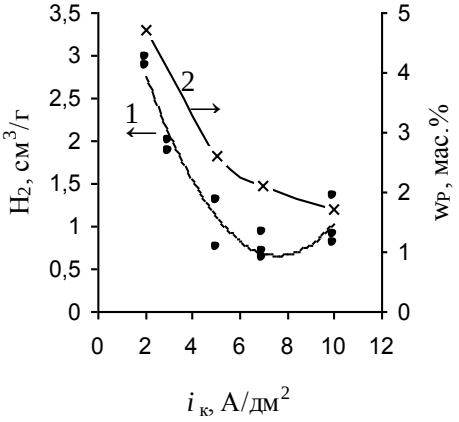

Рисунок 8. Зависимость содержания водорода (кр.1) и фосфора (кр.2) в сплаве Ni-P (δ=24мкм) от катодной плотности тока (электролит №1)

Степень наводороживания металлической основы (медь М-1) и металлических электролитических осадков Ni-P была исследована термическим вакуумно-десорбционным методом. Существенное влияние на степень наводороживания сплава оказывает катодная плотность и содержание фосфора в сплаве (рисунок 8).

С увеличением $i_к$ от 2 до 10 А/дм^2 содержание водорода в свежеосаждённых покрытиях проходит через минимум при 7 А/дм^2 (рисунок 8, кр.1). При введении органических добавок SLS и сахарина в электролит содержание водорода в покрытии значительно снижается с 13,9 до 3–3,5 см^3/г ($i_к$ 2 А/дм^2 , δ=10 мкм). При хранении на воздухе водород улетучивается из всех исследо-

ванных покрытий.

Микротвёрдость сплава Ni-P. Покрытия, полученные из электролитов №1 и №5 в присутствии гипофосфита натрия обладают повышенной микротвёрдостью, особенно после термообработки, по сравнению с осадками Ni, осаждёнными из электролита № 7 (рисунок 9). Микротвёрдость Ni-P покрытий находится в интервале 5,2–6,8 ГПа (рисунок 10, кр.1) до термообработки и 7,5–10,3 ГПа после термообработки в воздушной атмосфере (кр.2). Изменение содержание фосфора в сплаве в диапазоне 0,6-5 мас.% относительно мало влияет на твёрдость покрытий. Это является достоинством в случае электроосаждения сплава на детали сложной конфигурации.

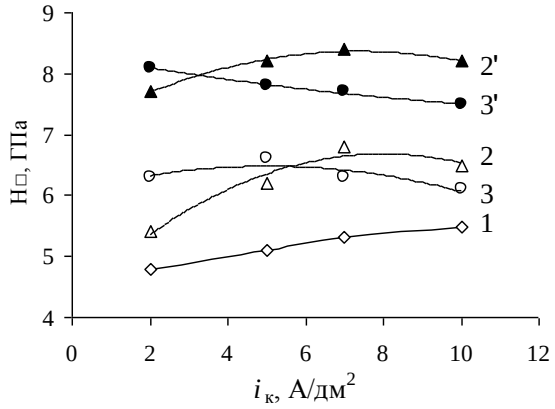

Рисунок 9. Зависимость микротвёрдости Ni и сплава Ni-P до (кр.1-3) и после термообработки в воздушной атмосфере (кр. 2', 3'): Ni (электролит №7, кр.1); Ni-P (электролит №1, кр.2, 2'); Ni-P (электролит №5 с 0,025М ГФ кр.3, 3')

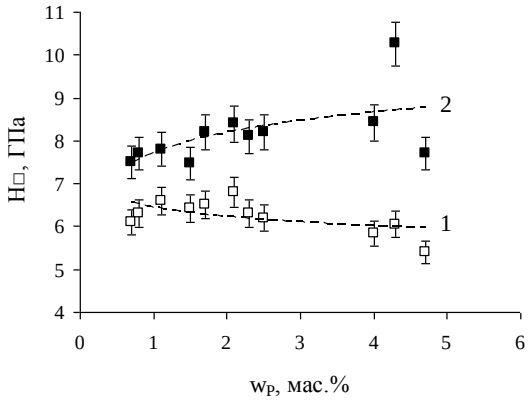

Рисунок 10. Зависимость микротвёрдости сплава Ni-P от содержания P в сплаве: 1 – до термообработки, 2 – после термообработки в воздушной атмосфере

Максимальная микротвёрдость покрытий наблюдается после термообработки при температуре отжига 400^{0}С в воздушной атмосфере и 300–400^{0}С — в вакууме.

Фазовый состав. Свежеосаждённые сплавы, полученные при $i_к$ 2 и 3 А/дм^2 (электролит №1) с содержанием фосфора 4,7 и 4,0 мас.%, рентгеноаморфны и характеризуются наличием широкого гало в области 2θ равным 37–52°. Это свидетельствует об образовании пересыщенного твёрдого раствора фосфора в никеле. Сплавы, полученные при $i_к$ 5, 7 и 10 А/дм^2 (2,6; 2,1; 1,7 мас. % P) характеризуются как мелкокристаллические с сильно текстурированной линией Ni (111). У сплава, полученного при $i_к$ 10 А/дм^2 (1,7 мас. % P), фиксируются линии Ni (111) и (200). Для сплавов, полученных при $i_к$ 5, 7 и 10 А/дм^2 размеры кристаллитов соответствуют 8–10 нм. Сплавы Ni-P, полученные при $i_к$ 2 и 3 А/дм^2, являясь рентгеноаморфными, характеризуются микротвёрдостью 5,5–5,6 ГПа. Сплавы мелкокристаллические ($i_к$ 5, 7 и 10 А/дм^2) имеют более высокую микротвёрдость 6,0–6,2 ГПа.

После термообработки Ni-P сплавов происходит распад твёрдого раствора с образованием фаз фосфидов Ni_3P и Ni_5P_2. На всех рентгенограммах проявляются линии металлического никеля Ni (111) и (200).

Износостойкость покрытий. Минимальное значение интенсивности изнашивания, т.е. максимальная износостойкость, наблюдается при содержании фосфора в покрытии 2-4 мас.% (рисунок 11). После термической обработки величина износа снизилась для всех покрытий (рисунок 11, кр.2), предположительно за счёт образования твёрдой фазы фосфидов никеля.

Для сравнения износостойкости Ni-P и хромовых покрытий были проведены трибологические испытания покрытий Cr, осажденных из электролита состава: CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л при t 50-55^{0}C. Как видно из сравнительной диаграммы (рисунок 12) покрытия интерметаллическим сплавом никеля с фосфором не уступают по износостойкости хромовым покрытиям, а в некоторых случаях превышают износостойкость хрома, осажденного в указанных условиях.

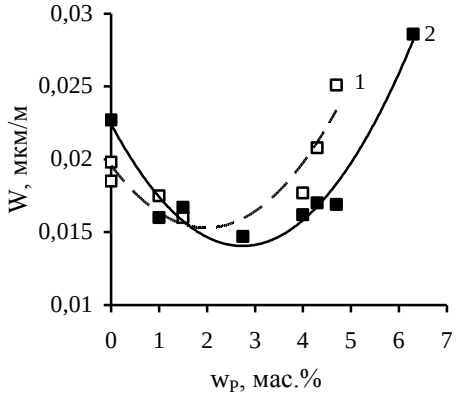

Рисунок 11. Зависимость интенсивности изнашивания поверхности от состава сплава Ni-P до (кр.1) и после термообработки (кр.2)

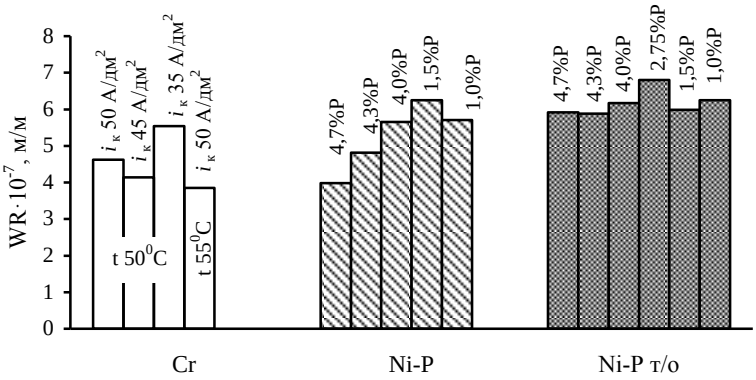

Рисунок 12. Износостойкость сплава никель-фосфор (1−4,7 мас.% P) до и после термообработки при 400^{0}C в воздушной атмосфере в сравнении с хромовыми покрытиями

Коррозионная стойкость покрытий Ni-P (электролит №1) исследована различными методами в сравнении с никелевыми покрытиями (электролит №7).

Экстраполяцией линейных участков анодных и катодных поляризационных кривых, полученных в растворе 1н H_2SO_4, определили потенциал и ток коррозии никелевых покрытий ($i_{кор}$=2,5·10^{-4} А/см^2, $E_{кор}$,=−0,100 В) и покрытий сплавом Ni-P ($i_{кор}$=2,0·10^{-5} А/см^2, $E_{кор}$,=−0,077 В). Наименьший ток коррозии наблюдается у покрытий сплавом Ni-P, т.е. сплав никель-фосфор обладает более высокой коррозионной стойкостью в растворе серной кислоты.

Анодные поляризационные кривые растворения покрытий сплавом Ni-P, полученных при различных условиях электролиза, в растворе 1н H_2SO_4 представлены на рисунке 13. Кривая растворения сплава имеет вид, не характерный для чистого никеля. Практически отсутствует зона пассивного состояния. Однако наблюдается характерная «критическая точка», потенциал которой не соответствует растворению никеля. С понижением со-

держания фосфора в сплаве критический ток пика растёт, а потенциал сдвигается в область менее положительных значений.

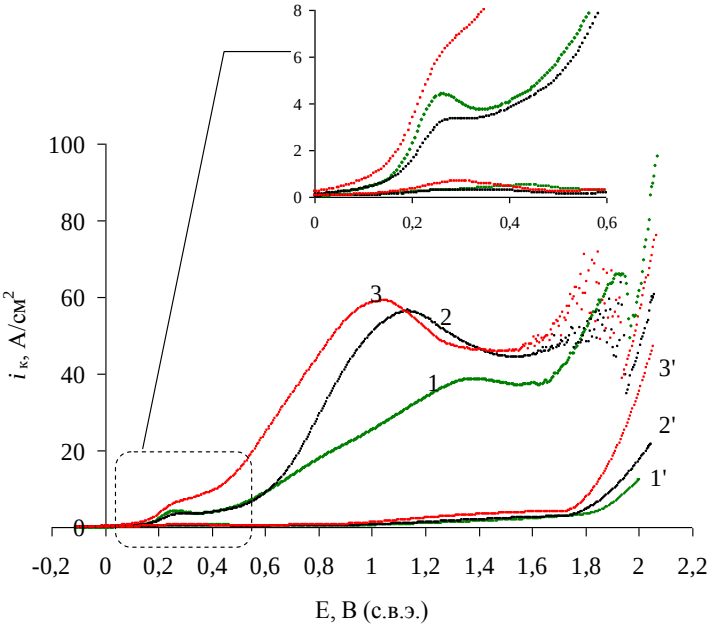

Рисунок 13. Анодные поляризационные кривые растворения сплава Ni-P в 1н H_2SO_4, полученного из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита № 1 при $i_к$, А/дм^2: 2 (кр.1); 5 (кр.2); 7 (кр.3) до (кр.1–3) и после термообработки (кр.1'–3')

На анодных поляризационных кривых растворения осадков Ni-P после термообработки наблюдаются пики, максимальный ток которых на два порядка ниже, чем у свежеосаждённого сплава и изменяется в интервале от 0,3 до 0,65 А/дм^2. Далее идет небольшая область пассивного состояния (0,17 – 0,36 В).

Защитная способность Ni-P покрытий оценивалась по методу Розенфельда. Пористость покрытий играет значительную роль, так как в гальванической паре Ni-P│сталь сплав является катодным покрытием и, следовательно, может защищать сталь лишь при условии отсутствия оголённых участков и пор.

Были определены плотности контактных токов в системе сталь – покрытие Ni-P и сталь – покрытие Ni от толщины покрытия (рисунок 14). Величина контактного тока в системе сталь – покрытие Ni-P меньше, чем сталь – покрытие Ni и снижается с увеличением толщины покрытия Ni-P, что обусловлено уменьшением его пористости.

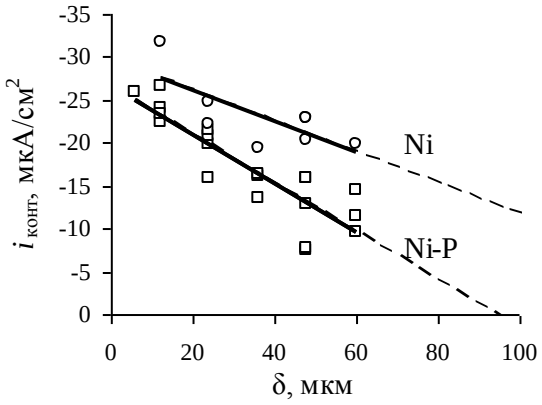

Рисунок 14. Зависимость плотности контактного тока системы сталь – покрытие никель-фосфор и сталь – никелевое покрытие от толщины покрытия

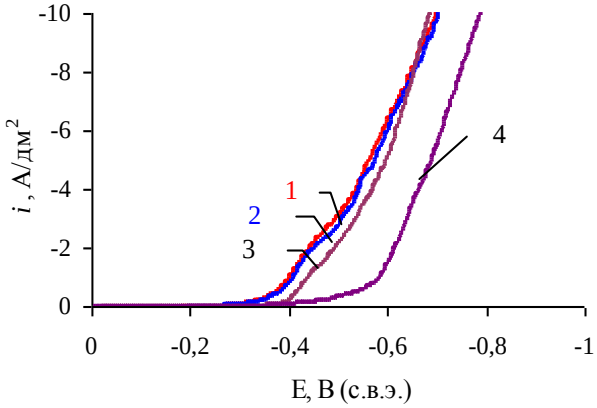

Рисунок 15. Катодные суммарные поляризационные кривые выделения Ni и H_2 и сплава Ni-P и H_2 из электролитов: №6 без добавок (кр.1), с добавкой 0,1г/л SLS (кр.2), №1 с добавками 0,1г/л SLS и 2 г/л сахарина (кр.3); №7 Ni и H_2 с добавками 0,1г/л SLS и 2 г/л сахарина (кр. 4)

Катодный и анодный процессы при электроосаждении сплава Ni-P. Введение в сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит никелирования гипофосфита натрия (рисунок 15) приводит к смещению поляризационной кривой в область менее отрицательных значений потенциала, а SLS и сахарина (кр.3) несколько смещает суммарную катодную поляризационную кривую в область более отрицательных значений потенциала.

Анодная поляризационная кривая растворения никеля в электролите № 1 имеет пик, соответсвующий i_a 3 А/дм^2 и E_a 0,304 В. Это означает, что растворение никелевого анода до 3 А/дм^2 может протекать при потенциалах активного растворения, а при более высоких i_a – при потенциалах питтингообразования.

Стабильность электролита. В зависимости от прошедшего через объём электролита количества электричества состав электролита может значительно изменяться, что отражается на качестве покрытий и их физико-химических свойствах. Поэтому важно знать скорость расхода компонентов электролита и установить сроки корректировки.

Так как анодный выход по току (~100%) превышает катодный в электролите происходит накопление ионов никеля. При пропускании через объём электролита 70 А·ч/л концентрация ионов никеля находилась в интервале 0,48−0,54 М.

Корректировку pH до значения 2,3 проводили после каждых прошедших 5 А·ч/л серной кислотой, разбавленной 1:4. При этом за каждые прошедшие 5 А·ч/л (до 40 А·ч/л) pH увеличивалось в среднем от значения 2,3 до 2,6-2,8, т.е. ΔpH составляло 0,3-0,5 ед. После прохождения 45 А·ч/л интервал изменения ΔpH увеличился до 0,7 ед., поэтому провели корректировку электролита по буферирующей добавке – аминоуксусной кислоте (½ исходной концентрации).

Динамика разложения гипофосфита натрия и образования фосфитов от количества пропущенного электричества представлена на рисунке 16.

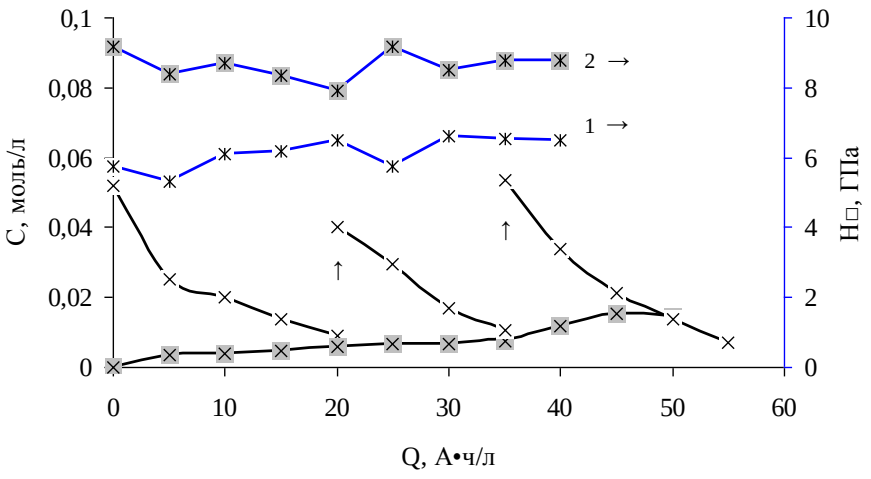

Рисунок 16. Изменение концентраций гипофосфит- (⨯) и фосфит- (⨯) ионов в электролите №1 в зависимости от суммарного количества прошедшего электричества.
↑ – корректировка электролита по гипофосфиту натрия.
Зависимость микротвёрдости никель-фосфорных покрытий от количества прошедшего электричества: до термообработки (кр.1); после термообработки при 400^{0}С в воздушной среде (кр.2)

С увеличением количества пропущенного электричества наблюдалось снижение содержания гипофосфита натрия, связанное с протеканием электрохимической реакции

восстановления гипофосфит-иона до элементарного фосфора, а также с окислением гипофосфит-иона до фосфит-иона, которое в соответствии с литературными данными может протекать как по химическому, так и по электрохимическому механизмам. Как следствие, в растворе наблюдается постепенное накопление фосфит-иона (рисунок 16).

Увеличение pH, накопление никеля и расход гипофосфита – всё приводит к уменьшению содержания фосфора в покрытии и изменению его физико-механических характеристик. Важно отметить, что из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита получены покрытия, микротвёрдость которых практически не зависит от количества включенного фосфора в интервале от 2,84 до 1,12 мас.% (рисунок 16, кр.1, 2).

Рассеивающая способность. Показатель R_i для электролита №1 (0,074 – 0,181 см) осаждения сплава больше, чем для электролита никелирования №7 при всех катодных плотностях тока, что обусловлено бóльшими величинами электропроводимости и поляризуемости для электролита осаждения сплава. Рассеивающая способность по току сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита несколько выше, чем у электролита твердого хромирования (по результатам измерений в щелевой ячейке по ГОСТ 9.309–86 – 9% при средней плотности тока 2 А/дм^2), но все же недостаточна для его использования в процессе обработки изделий сложной формы. Для определения рассеивающей способности электролита использовали также ячейку Херинга-Блюма при соотношении расстояний катодов от анода ~1,2:1 и $i_к$=$i_а$=3 А/дм^2. Электролиз проводили из электролита №1.

Рассеивающая способность электролита в результате применения реверса тока с вышеуказанными параметрами по результатам измерений в щелевой ячейке по ГОСТ 9.309–86 увеличивается на 20–30%, а отношение толщины покрытия на ближнем и дальнем катодах ячейки Херинга-Блюма снижается с 1,27 (стационарный электролиз) до 1,10. Было отмечено, что применение реверсивного тока приводит к повышению содержания фосфора в сплаве, по сравнению со стационарным электролизом в 1,4−1,7 раза. Также было установлено, что сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит осаждения сплава никель-фосфор обладает лучшей рассеивающей способностью, чем электролит Уоттса.

Режим реверсивного тока приводит к увеличению рассеивающей способности электролита и росту содержания фосфора в сплаве. Можно предположить, что применение реверсивного тока для процесса электроосаждения сплава никель-фосфор, является перспективным направлением, требующим детального изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен состав сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита осаждения сплава никель-фосфор, позволяющий получать покрытия с высокими микротвёрдостью и износостойкостью:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5М (140 г/л);
HCl	0,1–0,2М (4–7 г/л);

NH_2CH_2COOH	0,2–0,3М (15–20 г/л);
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0,025–0,05М (3–7 г/л);
Лаурилсульфат натрия	0,05–0,1 г/л;
Сахарин	2 г/л;

при pH 2,2–2,3 температуре 50±1^{0}С и плотности тока 5–10 А/дм^2.

2. На основании данных расчёта ионного состава электролитов никелирования и осаждения сплава никель-фосфор установлено, что в электролитах с концентрацией глицина ≥0,2М никель преимущественно содержится в виде положительно заряженных комплексов, доля которых возрастает от 27,9 до 50,5 с увеличением концентрации глицина в электролитах осаждения сплава от 0,1М до 0,3М. Предполагается, что присутствует дополнительный способ миграции по катионным комплексам никеля, который повышает скорость доставки никельсодержащих частиц к поверхности катода.
3. Введение аминоуксусной кислоты в сульфатно-хлоридный электролит в количестве 0,2−0,3М улучшает буферную ёмкость электролитов, повышает pH гидроксидообразования до 6,5, позволяет реализовывать высокие плотности тока осаждения сплава – до 15 А/дм^2. Показано, что аминоуксусная кислота является более эффективной буферирующей добавкой по сравнению с борной кислотой.
4. Установлено, что выход по току сплава Ni-P составляет в среднем 70–88 % и изменяется в зависимости от катодной плотности тока, наличия перемешивания и кислотности раствора. Показано, что выход по току сплава Ni-P повышается при введении органических добавок – лаурилсульфата натрия и сахарина. Введение гипофосфита натрия в электролит никелирования приводит к повышению выхода по току сплава почти на 10% при плотностях тока 2–7 А/дм^2. Скорость электроосаждения сплава никель-фосфор составляет от 16 до 110 мкм/ч.
5. Содержание фосфора в сплаве, полученном из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, изменяется от 0,6 до 6,6 мас.%. Показано, что с понижением концентрации гипофосфита натрия и аминоуксусной кислоты в электролите, а также с увеличением катодной плотности $i_к$, содержание фосфора в сплаве уменьшается. Полученные зависимости содержания фосфора w_P от $i_к$ и концентрации гипофосфита натрия в электролите аналогичны таким же зависимостям в электролитах с карбоновыми кислотами (см. «Обзор научной и патентной литературы»). Применение режима реверса тока позволяет увеличить содержание фосфора в покрытии практически в 1,5 раза.
6. В электроосаждённых покрытиях присутствуют дополнительные включения углерода и азота, источником которых, вероятно, является глицин. Степень наводороживания никель-фосфорных покрытий минимальна при катодной плотности тока осаждения сплава 7 А/дм^2. В присутствии органических добавок лаурилсульфата натрия и сахарина

в электролите содержание водорода в покрытии значительно снижается.

7. Покрытия сплавом никель-фосфор до термообработки имеют твёрдость 5,2–6,8 ГПа, а после термообработки при 400°С в течение 1 часа в воздушной атмосфере – 7,5–8,4 ГПа. При этом содержание фосфора в сплаве в диапазоне 0,6–5 мас.% мало влияет на твёрдость покрытий. Износостойкость сплава Ni-P, электроосаждённого из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, практически не уступает износостойкости гальванического хрома, особенно после термообработки.
8. Свежеосаждённые сплавы никель-фосфор при w_P 1,7−2,6 мас.% − мелкокристаллический сплав с сильно текстурированной линией Ni (111), при w_P 4,0−4,7 мас.% − пересыщенный рентгеноаморфный твёрдый раствор фосфора в никеле. После термообработки происходит распад твёрдого раствора с образованием новых фаз – фосфидов никеля, на рентгенограммах присустствуют пики Ni_3P и Ni_5P_2, проявляются линии металлического никеля Ni (111) и (200).
9. Осадки сплава никель-фосфор, полученные электроосаждением, менее пористы, более коррозионностойки в растворе серной кислоты, чем никелевые покрытия. После термообработки коррозионная стойкость сплава никель-фосфор возрастает и превосходит коррозионную стойкость электроосаждённых никелевых покрытий.
10. На основании расчёта показателя рассеивающей способности по току R_i для электролитов никелирования и осаждения сплава Ni-P аналогичных составов установлено, что R_i электролита осаждения сплава больше, чем R_i электролита никелирования. Рассеивающая способность электролита нанесения сплава в результате применения реверса тока по результатам измерений в щелевой ячейке Моллера увеличивается на 20–30%, а отношение толщины покрытия на ближнем и дальнем катодах ячейки Херинга-Блюма снижается с 1,27 (стационарный электролиз) до 1,10.
11. Исследовано влияние добавок аминоуксусной кислоты, гипофосфита натрия и лаурилсульфата натрия и сахаринана катодный процесс при электроосаждении сплава Ni-P. Введение в сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит никелирования гипофосфита натрия приводит к смещению суммарной катодной поляризационной кривой в область менее отрицательных значений потенциала.
12. Определены скорости расходования гипофосфит-ионов и образования фосфит-ионов в зависимости от количества прошедшего электричества. Установлены сроки корректировки электролита по ионам гипофосфита (каждые 15-20 А·ч/л) и pH (каждые 5 А·ч/л), позволяющие получать осадки сплава с постоянной микротвёрдостью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов// Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. XXII. № 1. С. 16–23.

2. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е., Крутских В.М., Жуликов В.В., Горюнов Г.Е. Некоторые физико-химические свойства сплава никель-фосфор, электроосаждённого из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита// Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. №2. С. 29–33.
3. **Логинова О.Ю.**, Шестакова Д.И., Ермоленко Ю.В., Цупак Т.Е., Винокуров Е.Г. Исследование стабильности процесса электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита// Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. XXIV. №1. С. 31−36.
4. Бояринцева А.А., **Логинова О.Ю.**, Макеев В.С., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами// Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. XXIV. №3. С. 21−25.
5. **Петрушова О.Ю.**, Шеламова С.В., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих аминоуксусную кислоту/ Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 7 (136). С. 121−125.
6. **Петрушова О.Ю.**, Шеламова С.В., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего аминоуксусную кислоту. Материалы IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (1-5 октября 2012 г.)/ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново, 2012. С. 127.
7. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор в присутствии аминоуксусной кислоты/ 10-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: сб. науч. трудов. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. С. 72−73.
8. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из глицинсодержащих сульфатно-хлоридных электролитов. Материалы Международной объединенной конференции (V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (16 - 20 сентября 2013 г.)/ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново, 2013. С. 152.
9. **Петрушова О.Ю.**, Пузакова Т.В., Цупак Т.Е. Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор с добавкой аминоуксусной кислоты/ Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 7 (147). С. 44-51.
10. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Катодный процесс выделения сплава никель-фосфор. Специализированная экспозиция и конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»: сб. науч. тр. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. С.57−58.

11. Салихянова А.В., **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Влияние различных факторов на электроосаждение сплава Ni-P из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов. Материалы VI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (8 - 12 сентября 2014 г.)/ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново, 2014. С. 161.
12. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Влияние состава сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и параметров электролиза на физико-химические свойства сплава Ni-P/ Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 95-97.
13. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е., Крутских В М., Ляхов Б.Ф. Наводороживание электроосажденных Ni-P покрытий/ Специализированная экспозиция и конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»: сб. науч. тр. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. С. 71−72.
14. Мельникова Е.А, **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е.. Коррозионные свойства никелевых покрытий, полученных из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита. Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (21-25 сентября 2015 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН – Иваново, 2015. С. 147.
15. **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е., Крутских В.М., В.В. Жуликов, Г.Е. Горюнов. О взаимосвязи микротвёрдости и структуры сплавов никель-фосфор Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (21-25 сентября 2015 г.)/ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново, 2015. С. 165.
16. Бояринцева А.А., **Петрушова О.Ю.**, Цупак Т.Е. Влияние хлорид-иона на электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов/ Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 3 (162). С. 53−55.