

На правах рукописи

**Орлова Александра Александровна**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ  
СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
МАЛОНОВУЮ И ГЛУТАРОВУЮ КИСЛОТЫ**

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов  
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент  
Винокуров Евгений Геннадьевич,  
профессор кафедры аналитической химии  
Российского химико-технологического  
университета имени Д.И. Менделеева

кандидат химических наук  
Крутских Вячеслав Михайлович,  
старший научный сотрудник лаборатории  
«Строение поверхностных слоев»  
Института физической химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация: Вятский государственный университет, г.Киров

Защита состоится «18» декабря 2013 г., в 10<sup>00</sup> час. в конференц-зале  
на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-  
технологическом университете им. Д. И. Менделеева по адресу 125047, Москва,  
Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Новиков В.Т.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Обеспечение качества и надежности деталей машин и оборудования является актуальной научно-технической задачей. Для выполнения необходимых требований, следует разработать эффективные защитные и функциональные гальванопокрытия, обладающие улучшенными физико-химическими свойствами и ценными техническими характеристиками.

Среди большого количества электрохимических сплавов особое место занимают сплавы никеля с фосфором. Они отличаются повышенными значениями микротвердости, высокими износ- и коррозионной стойкостью. На электроосаждение сплава никель-фосфор существенное влияние оказывает кислотность электролита: повышение рН снижает содержание фосфора в катодном осадке. Существующие электролиты для электроосаждения сплава никель-фосфор имеют низкую стабильность по кислотности. В связи с этим остается актуальным вопрос поиска эффективных буферирующих добавок для процесса электроосаждения сплава никель-фосфор. По литературным данным дикарбоновые кислоты в электролитах никелирования выполняют роль эффективной буферирующей добавки. Можно предположить, что введение этих кислот в электролит для электроосаждения сплава позволит поддерживать рН в заданном интервале значений.

В данной работе предлагается изучить возможность использования в качестве буферирующих добавок малоновой и глутаровой кислот.

Целью диссертационной работы является: разработка и сопоставление свойств электролитов с дикарбоновыми кислотами и покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из них.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение физико-химических свойств электролитов с дикарбоновыми кислотами;
- выявление закономерностей электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридного и сульфатно-глутаратно-хлоридного электролитов;
- установление влияния дикарбоновых кислот на физико-химические свойства покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из сульфатно-хлоридных

электролитов.

Научная новизна. Впервые проведено исследование влияния малоновой и глутаровой кислот на процесс электроосаждения и свойства сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов. Установлено, что в рабочем интервале значений рН 2,0-2,5 максимальную буферную емкость проявляют электролиты с малоновой кислотой, что позволяет получать осадки сплава с высоким содержанием фосфора. Показано, что состав сплава, его свойства, а также свойства электролита зависят от концентрации дикарбоновой кислоты, гипофосфита натрия и рН раствора.

Практическая ценность работы. На основании экспериментальных данных, установлен состав электролита с малоновой кислотой, позволяющий получать практически беспористые покрытия сплавом никель-фосфор, обладающие высокой микротвердостью.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные о влиянии состава электролита и условий электролиза на значение выхода по току сплава никель-фосфор и его химический состав;
- результаты экспериментального исследования буферных свойств электролитов в зависимости от их состава;
- экспериментальные результаты о влиянии состава электролита и условий электролиза на катодный процесс при электроосаждении сплава никель-фосфор;
- результаты исследования влияния термической обработки осадков сплава никель-фосфор на механические свойства, морфологию поверхности, пористость, фазовый состав;
- экспериментальные результаты по влиянию количества прошедшего электричества на состав электролита по ионам  $Ni^{2+}$ , значение рН, содержание фосфора в сплаве.

Личный вклад автора. Автором лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведенные в данной работе. Постановка задач исследования и обсуждение экспериментальных данных осуществлялась совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях, в том числе на XXVI, XXVII Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2012, 2013), на научных коллоквиумах каф. ТЭП РХТУ.

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 8 публикациях, в том числе в 2 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки для опубликования результатов диссертационных работ, и в тезисах 6 докладов международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на \_\_ страницах и состоит из введения, обзора литературы ( \_\_ с.), методик экспериментов ( \_\_ с.), \_\_ экспериментальных глав ( \_\_ с.), выводов ( \_\_ с.), списка литературы ( \_\_ наименований), а также содержит \_\_ рисунков, \_\_ таблиц и \_\_ приложений.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Обзор литературы.** Рассмотрены области применения сплава никель-фосфор в различных отраслях промышленности. Проанализированы существующие представления о механизме электроосаждения сплава, а также способы нанесения (химический и электрохимический), их достоинства и недостатки. Приведены основные составы электролитов для нанесения сплава никель-фосфор, в качестве альтернативы борной кислоте, предложены насыщенные карбоновые кислоты, такие как уксусная и янтарная, сообщающие электролиту более высокие буферные свойства. Рассмотрено влияние различных факторов на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор.

**Методики экспериментов.** Покртия осаждали из сульфатно-хлоридных электролитов в присутствии малоновой (малонатный электролит) и глутаровой (глутаратный электролит) кислот. Концентрации сульфата никеля и соляной кислоты были постоянны:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,5М (140 г/л);  $\text{HCl}$  0,05М (1,8 г/л). Концентрацию малоновой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ ) варьировали от 0,1 до 0,4 М (10,4-41,6 г/л), глутаровой кислоты ( $\text{C}_5\text{H}_8(\text{COOH})_2$ ) от 0,1 до 0,4М (13,2-52,8г/л), гипофосфита натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  от 0,025 до 0,1М (2,5-10 г/л) для малонатных электролитов и от 0,1 до 0,25М (10,6-26,5г/л) для глутаратных электролитов. pH электролитов - от 2,0 до 3,5, t  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Для улучшения внешнего вида осадков в электролит вводили

лаурилсульфат натрия  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  (0,1г/л) и сахарин 0,01М (2г/л). Покрытия осаждали при плотности тока от 2 до 10А/дм<sup>2</sup> на образцы из меди марки М-1 ( $\delta$  10 мкм), а также на сталь марки Ст 08кп ( $\delta$  24 мкм). Концентрацию ионов никеля в электролите анализировали трилонометрическим методом. При исследовании буферных свойств электролиты с дикарбоновой кислотой титровали раствором КОН 7М. Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли на фотоколориметре «Экотест 2020». Выход по току определяли гравиметрически. Поляризационные кривые совместного выделения сплава и водорода, а также никеля и водорода снимали в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата Р-30 при скорости развертки потенциала 2мВ/с. Микротвердость определяли на микротвердомере «HVS-1000» при нагрузке 100 г. Термообработку сплава проводили в воздушной среде при 400°С в течение 1ч. Рентгенофазовый состав сплава определяли на приборе ДРОН 3-М\*. Морфологию покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Пористость осадков сплава определяли методом Уокера при толщине покрытий 24 мкм.

Для проведения длительного электролиза использовали электролит, содержащий: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0,5М (140 г/л); HCl 0,05М (1,8 г/л), CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> 0,2М (20,8г/л), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 0,05М (5,0г/л), рН 2,5;  $i_k$  5А/дм<sup>2</sup>; объем электролита - 2,0л. После прохождения каждых 5А·ч/л проводили измерение рН, анализ электролита на содержание никеля, а также анализ катодного осадка на содержание фосфора.

## **Результаты исследований и их обсуждение.**

### **1. Сульфатно-малонатно-хлоридный электролит**

Буферная емкость. Буферные свойства растворов определяются содержанием свободной малоновой кислоты. Однако, поскольку малоновая кислота образует с никелем комплексы типа [NiMal]<sup>0</sup>  $K=0,5 \cdot 10^{-3}$  и [NiHMal]<sup>+</sup>  $K=0,19 \cdot 10^{-6}$ , это приводит к уменьшению количества свободной малоновой кислоты в электролите и снижению буферных свойств. Наибольшая буферная емкость растворов отвечает интервалу рН 2,0-3,5. При более высоких значениях рН буферная емкость электролита снижается в результате уменьшения буферирующих свойств самой малоновой кислоты, а также, предположительно, из-за увеличения доли малоновой кислоты, связанной в

---

\*Измерения РФА выполнены при поддержке Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Расшифровку рентгенограмм выполнил д.х.н. Ю.Д. Гамбург

комплексы с никелем. С увеличением концентрации малоновой кислоты буферные свойства электролита и рН гидроксидообразования (рНг.о.) повышаются.

Состав сплава. Содержание фосфора в сплавах, осаждённых из исследованных электролитов, составляло от 1,4 до 18,1 мас.% (2,6-29,5ат.%) (табл. 1). Наибольшее влияние на состав сплава оказывает гипофосфит натрия. Так повышение содержания  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  от 0,025 до 0,1М привело к увеличению содержания фосфора в сплаве до 18,1мас.% (29,5ат.%). При повышении рН от 2,0 до 3,5 количество фосфора в осадке уменьшалось от 5,6 до 1,4 мас.% (10,0-2,6ат.%), т.к. при повышении рН электролита снижается содержание ионов водорода ( $\text{H}^+$ ), которые принимают непосредственное участие в восстановлении гипофосфит- ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) и фосфит- ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ) ионов до фосфора, включающегося в покрытие. Сильное влияние на электроосаждение сплава никель-фосфор оказывает концентрация дикарбоновой кислоты. Это влияние определяется, главным образом, буферирующими свойствами малоновой кислоты, от которых зависит величина рНс. С увеличением содержания малоновой кислоты от 0,1 до 0,4 М содержание фосфора в осадке повышалось от 1,6 до 8,6 мас.% (3,0-15,1ат.%). Независимо от рН, концентрации гипофосфита натрия и малоновой кислоты в электролите наблюдается общая закономерность снижения содержания фосфора в катодном осадке при повышении плотности тока. Максимальное количество фосфора (29,5ат.%) содержал сплав, полученный при  $i_k$  2А/дм<sup>2</sup> из электролита с концентрацией гипофосфита натрия 0,1М, малоновой кислоты 0,2М, рН 2,0.

Таблица 1. Содержание фосфора в сплаве при различных параметрах электролиза.

Сульфатно-малонатно-хлоридный электролит.

Содержание фосфора в сплаве, мас.%												
$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 0,2М; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,05М				$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,05М; рН 2,0				$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 0,2М; рН 2,0			
	рН				$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , М				$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , М			
	2,0	2,5	3,0	3,5	0,1	0,15	0,3	0,4	0,025	0,075	0,1	
2	5,6	5,9	3,5	2,1	4,3	4,3	7,0	8,6	4,1	6,6	18,1	
5	3,1	4,2	3,0	2,0	2,5	2,7	3,8	4,7	2,7	4,0	16,3	
7	2,6	2,9	2,5	1,7	1,6	1,9	2,7	3,8	1,9	3,2	11,3	
10	2,2	2,8	2,2	1,4	1,6	1,8	2,3	3,8	1,6	2,2	8,9	

Выход по току сплава. Выход по току сплава повышался от 7 до 85% в зависимости от рН электролита, плотности тока и концентраций компонентов (табл.2). С ростом рН<sub>0</sub> в электролитах наблюдалось увеличение выхода по току сплава от 32 до 85%, что объясняется снижением скорости выделения водорода из-за уменьшения концентрации ионов гидроксония. С увеличением концентрации гипофосфита натрия при постоянном значении катодной плотности тока выход по току сплава никель-фосфор проходит через максимум, соответствующий концентрации гипофосфита натрия 0,05М. В наибольшей степени ВТ сплава зависит от концентрации буферизирующей добавки. С увеличением концентрации дикарбоновой кислоты при одинаковых значениях рН<sub>0</sub> (2,0) и катодной плотности тока выход по току сплава никель-фосфор уменьшался до 13%. Это, очевидно, связано с повышением буферных свойств раствора и образованием комплексов никеля с дикарбоновой кислотой. Для всех электролитов характерно повышение выхода по току сплава с ростом катодной плотности тока, причем при малых значениях катодной плотности тока выход по току повышался существенно, затем изменялся незначительно.

Таблица 2. Выход по току сплава никель-фосфор при различных параметрах электролиза. Сульфатно-малонатно-хлоридный электролит.

Выход по току сплава никель-фосфор, %											
$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> 0,2М; NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0,05М				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0,05М; рН 2,0				CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> 0,2М; рН 2,0		
	рН				CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> , М				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, М		
	2,0	2,5	3,0	3,5	0,1	0,15	0,3	0,4	0,025	0,075	0,1
2	32	57	77	84	57	51	16	13	13	17	7
5	62	74	81	82	71	64	46	40	52	47	24
7	66	78	84	85	78	75	67	56	57	62	39
10	68	77	83	84	78	77	67	58	63	67	45

На основании проведенных экспериментов был выбран состав электролита для дальнейших исследований свойств сплава никель-фосфор и электродных процессов. При выборе руководствовались значением ВТ и содержанием фосфора в сплаве. ВТ в рабочем электролите был равен 70-75% и при этом концентрация фосфора в сплаве

составляла 4,2 мас.% (7,7 ат.%),  $\alpha=0,043 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

**Катодный процесс.** При добавлении в электролит никелирования гипофосфита натрия происходила деполяризация катодного процесса (рис. 1). Из парциальных поляризационных кривых видно, что выделение никеля из электролитов для осаждения сплава никель-фосфор существенно облегчено, по сравнению с выделением никеля из электролитов никелирования, (рис. 1, кр. 4 и 7), что вероятно вызвано присутствием в прикатодной зоне положительно заряженных комплексов типа  $[\text{NiH}_2\text{PO}_2]^+$ , разряжающихся при менее отрицательных значениях потенциала, чем другие никельсодержащие частицы. Выделение водорода на сплаве также облегчено по сравнению с выделением водорода на никеле (рис. 1, кр. 3 и 8), возможно это связано с меньшим перенапряжением выделения водорода на сплаве никель-фосфор, чем на никеле. Показатель рассеивающей способности электролита по току  $R_i$  уменьшается с увеличением  $i_k$  от 0,13 до 0,05 см.

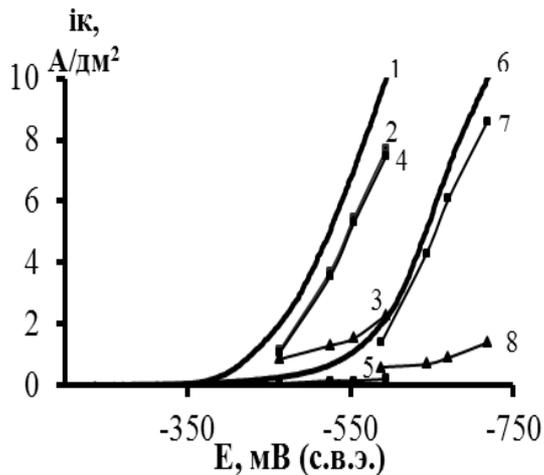


Рис. 1. Суммарные поляризационные кривые выделения сплава и водорода (кр. 1), никеля и водорода (кр. 6) и парциальные поляризационные кривые выделения сплава (кр. 2), водорода на сплаве (кр. 3), никеля в сплав (кр. 4), фосфора (кр. 5); никеля (кр. 7) и водорода на никеле (кр. 8)

**Внешний вид покрытий.** Основными параметрами при рассмотрении качества покрытий были: адгезия покрытия к основе, блеск и наличие питтинга на образцах. Покрытия обладали хорошей адгезией к основе, гладкие, светлые, блестящие, без питтинга. При  $i_k 10 \text{ А/дм}^2$  появлялся слабый «подгар» по контуру образца.

**Защитная способность.** Покрытия сплавом никель-фосфор практически беспористые. Имелись единичные поры до термообработки на образцах, полученных при всех исследуемых плотностях тока, после термического воздействия-поры отсутствовали.

Морфология поверхности. Покрытия имеют глобулярную структуру. У осадков сплава Ni-P с содержанием фосфора 26,9ат.% по сравнению с покрытиями, содержащими 7,7ат.% глобулы значительно меньших размеров. Также покрытия с высоким содержанием фосфора имеют более однородную структуру поверхности. После термообработки размеры глобул во всех случаях уменьшаются.

Рентгенофазовый анализ. Сплав Ni-P с содержанием неметалла 7,7ат.% до термообработки имеет рентгеноаморфную структуру и характеризуется наличием широкого гало в области  $2\theta$  40-50°. После термообработки выявляется линия никеля с уменьшенным периодом решетки (очевидно часть фосфора осталась в этой фазе). Линии фазы Ni<sub>3</sub>P сравнительно слабые.

Сплав Ni-P, содержащий (26,9ат.%) до термообработки имеет аморфную структуру и также характеризуется наличием широкого гало в области  $2\theta$  40-50°. После термообработки наблюдается система узких пиков, практически чистая фаза Ni<sub>3</sub>P, с небольшим остаточным количеством никеля.

Микротвердость. Осадки сплава обладали высокой микротвердостью, особенно после термообработки. С уменьшением  $i_k$  от 10 до 2А/дм<sup>2</sup> микротвердость свежесозданного сплава Ni-P возрастала от 5,7 до 6,2 ГПа до термообработки и от 7,7 до 8,3 ГПа после термообработки. Наблюдается общая закономерность изменения содержания фосфора в сплаве и его микротвердости-снижение содержания фосфора в сплаве с увеличением плотности тока приводило к незначительному уменьшению микротвердости сплава как до, так и после термообработки.

Стабильность процесса. Вследствие того, что катодный ВТ никеля ниже анодного и на катоде протекает побочная реакция выделения водорода, в ходе электролиза происходит увеличение рН электролита. Скорость изменения рН составляла 0,02 ед. рН за 1А·ч/л, в связи с этим проводили корректировку кислотности электролита при изменении рН на 0,4 единицы. С увеличением количества пропущенного электричества происходило повышение концентрации никеля до 0,59 М. Содержание фосфора в сплаве уменьшалось от 7,7 до 1,1 ат.%, это связано с тем, что по мере увеличения количества прошедшего электричества снижается концентрация NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (корректировку по NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> не проводили).

## 2. Сульфатно-глутаратно-хлоридный электролит

Буферная емкость. Константы диссоциации глутаровой кислоты по двум ступеням равны соответственно  $4,58 \cdot 10^{-5}$  и  $3,89 \cdot 10^{-6}$ . Максимальные буферные свойства электролиты, содержащие глутаровую кислоту, проявляют в интервалах pH 3,5–5,0. С увеличением концентрации глутаровой кислоты буферные свойства электролита и pHг.о. повышаются.

Состав сплава. Содержание фосфора в сплавах, осаждённых из исследованных электролитов, составляло от 1,1 до 9,7 мас.% (2,1-16,9 ат.%) (табл.3). Наибольшее влияние на состав сплава оказывает pH электролита. С повышением pH раствора от 2,0 до 3,5 количество фосфора в осадке снижалось от 9,5 до 1,1 мас.% (16,7-2,1 ат.%) (табл.3). Повышение содержания  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  от 0,1 до 0,25 М приводит к увеличению содержания неметалла в сплаве до 16,9 ат.%. С увеличением концентрации глутаровой кислоты при постоянном значении катодной плотности тока содержание фосфора в сплаве проходит через максимум, соответствующий концентрации глутаровой кислоты 0,15М. Максимальное количество фосфора (16,9 ат.%) содержал сплав, полученный при  $i_k$   $2 \text{ A/дм}^2$  из электролита с концентрацией гипофосфита натрия 0,25М, глутаровой кислоты 0,15М. Общая закономерность снижения содержания фосфора в катодном осадке при повышении плотности тока характерна и для электролитов с глутаровой кислотой (табл.3).

Таблица 3. Содержание фосфора в сплаве при различных параметрах электролиза.

Сульфатно-глутаратно-хлоридный электролит.

Содержание фосфора в сплаве, мас.%											
$i_k$ , A/дм <sup>2</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> 0,15М; NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0,2М				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0,2М; pH 2,0				(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> 0,15М; pH 2,0		
	pH				(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> , М				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, М		
	2,0	2,5	3,0	3,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,25
2	9,5	5,3	4,7	3,8	5,9	7,5	5,4	5,5	5,4	8,8	9,7
5	8,5	4,2	3,6	2,2	5,6	6,1	4,9	4,7	5,2	8,4	8,9
7	8,0	-	-	1,6	5,0	6,0	3,9	4,6	-	-	-
10	7,3	3,7	3,2	1,1	4,9	5,8	3,8	4,3	4,8	5,8	7,9
12	7,0	3,2	3,0	-	-	-	-	-	4,3	5,6	7,6

Выход по току сплава. Выход по току сплава изменялся от 33 до 86% в зависимости от pH электролита, плотности тока и концентраций компонентов (табл.4). С ростом pH<sub>0</sub> в электролитах наблюдалось увеличение выхода по току сплава от 40 до 86 %. С увеличением концентрации гипофосфита натрия от 0,1 до 0,25 М при постоянном значении катодной плотности тока выход по току сплава никель-фосфор понижался. Во-первых, с повышением концентрации гипофосфита натрия, происходит накопление ионов Na<sup>+</sup> в растворе, в результате чего, вероятно, подавляется миграционная составляющая по ионам Ni<sup>2+</sup>. Во-вторых, растет концентрация фосфорноватистой кислоты, которая поддерживает pH электролита в области рабочего интервала pH 2,0-2,5 (Ka=5,9·10<sup>-2</sup>). С увеличением концентрации глутаровой кислоты при постоянном значении катодной плотности тока выход по току сплава никель-фосфор проходит через минимум, соответствующий концентрации глутаровой кислоты 0,15 М. Для всех электролитов наблюдалось повышение выхода по току сплава с ростом катодной плотности тока.

Таблица 4. Выход по току сплава никель-фосфор при различных параметрах электролиза. Сульфатно-глутаратно-хлоридный электролит.

Выход по току сплава никель-фосфор, %												
i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> 0,15М; NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0,2М				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0,2М; pH 2,0				(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> 0,15М; pH 2,0			
	pH				(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> , М				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, М			
	2,0	2,5	3,0	3,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,25	
2	40	58	65	69	42	46	49	33	61	50	40	
5	54	67	73	80	61	60	62	54	67	60	51	
7	57	-	-	84	69	65	67	57	-	-	-	
10	60	73	78	86	72	65	67	58	71	67	59	
12	63	75	80	-	-	-	-	-	73	69	61	

На основании проведенных экспериментов был выбран состав электролита для дальнейших исследований свойств сплава никель-фосфор и электродных процессов. ВТ в рабочем электролите достигал 55-60% и при этом концентрация фосфора составляла 8,5 мас.% (15,0ат.%),  $\alpha=0,041 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Катодный процесс. Введение в электролит гипофосфита натрия приводило к

деполяризации катодного процесса. Деполяризующее действие гипофосфита наблюдалось во всем исследованном интервале плотностей тока и составляло от 125 мВ при  $2 \text{ А/дм}^2$  до 135 мВ при  $10 \text{ А/дм}^2$  (рис. 2). Из парциальных поляризационных кривых видно, что выделение никеля из электролитов для осаждения сплава никель-фосфор существенно облегчено, по сравнению с выделением никеля из электролитов никелирования, (рис. 2кр. 4 и 7), так же как и выделение водорода (рис. 2кр. 3 и 8).  $R_i$  электролита уменьшается с увеличением  $i_k$  от 0,16 до 0,07 см.

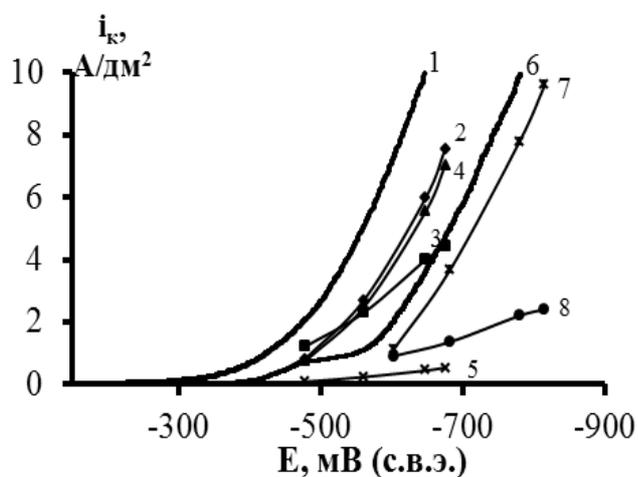


Рис. 2. Суммарные поляризационные кривые выделения сплава и водорода (кр. 1), никеля и водорода (кр. 6) и парциальные поляризационные кривые выделения сплава (кр. 2), водорода на сплаве (кр. 3), никеля в сплав (кр. 4), фосфора (кр. 5); никеля (кр. 7) и водорода на никеле (кр. 8)

Внешний вид покрытий. Адгезия к основе хорошая, покрытия гладкие, блестящие, при  $2 \text{ А/дм}^2$  питтинга не наблюдалось. С ростом  $i_k$  появляется питтинг по краю образца, при достижении  $10 \text{ А/дм}^2$  — питтинг мелкий по всей поверхности, наблюдалось частичное отслаивание покрытия по краям образца, при высоких рН также появлялся слабый «подгар» по контуру образца.

Защитная способность. Покрытия сплавом никель-фосфор, полученные при всех исследуемых плотностях тока имели многочисленные поры до термообработки на образцах. После термического воздействия число пор сокращалось.

Морфология поверхности. Покрытия состоят из глобул. Осадки сплава Ni-P имели глубокие трещины по всей поверхности образца. После термообработки размеры глобул уменьшались.

Рентгенофазовый анализ. Исследовали осадки сплава, содержащие 15,0 и 9,3 ат.% фосфора. Установлено, что свежесоздаваемые покрытия сплава никель-фосфор рентгеноаморфны и характеризуются наличием широкого гало в области  $2\theta$   $40-50^\circ$ , что свидетельствует об образовании пересыщенного твердого раствора

фосфора в никеле. После термообработки происходит распад твердого раствора с образованием новых фаз – интерметаллических соединений никеля с фосфором, среди которых преобладает  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

Микротвердость. Осадки сплава обладают повышенной микротвердостью, особенно после термообработки. С уменьшением плотности тока от 10 до  $2\text{А/дм}^2$  микротвердость свежесозданного сплава Ni-P возрасла, после термообработки микротвердость увеличивалась от 4,7 ГПа до 7,5 ГПа соответственно.

### 3. Сравнительная характеристика свойств электролитов с дикарбоновыми кислотами

Для сравнения свойств электролитов, содержащих дикарбоновые кислоты, а также физико-химических свойств покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из них, были выбраны три электролита с близкими концентрациями компонентов. Данные по малонатному и глутаратному электролитам получены в данной диссертационной работе, а сведения по электроосаждению сплава никель-фосфор из сукцинатного электролита приведены в диссертационной работе, выполненной ранее на кафедре ТЭП.

Буферная емкость. По буферным свойствам данные кислоты можно расположить в ряд: малоновая  $K_1=1,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=2,01 \cdot 10^{-4}$ ; янтарная  $K_1=7,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_2=4,5 \cdot 10^{-6}$ ; глутаровая  $K_1=4,58 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_2=3,89 \cdot 10^{-6}$  (рис. 3). Интервал pH, которому соответствует максимальная буферная емкость кислоты: малоновая – 2,0-3,5; янтарная – 3,0-4,5; глутаровая – 3,5-4,5.

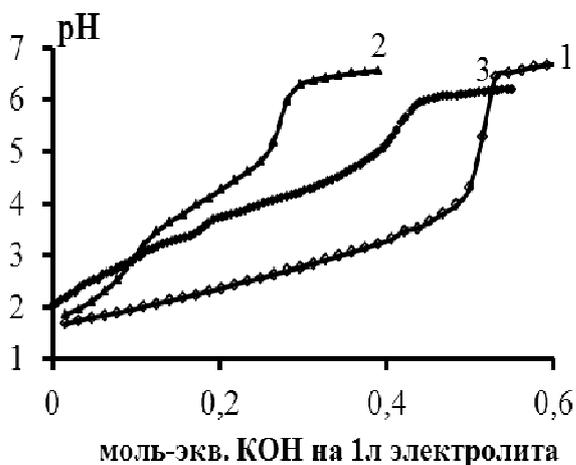


Рис.3. Буферные кривые раствора осаждения сплава никель-фосфор, содержащего кислоты: 1-малоновую; 2-янтарную; 3-глутаровую.

Состав сплава. Сравнительная характеристика состава сплава показала, что сплав, осажденный из электролита с малоновой кислотой, содержит наибольшее количество фосфора, т.к. рабочий интервал значений рН (2,0-2,5) этого электролита соответствовал его максимальной буферной емкости, тогда как для других электролитов оптимальный интервал буферирования был при более высоких рН. Сплав с наименьшим содержанием фосфора был получен из электролита с глутаровой кислотой. С увеличением катодной плотности тока содержание фосфора в сплаве снижалось во всех исследованных электролитах (рис. 4).

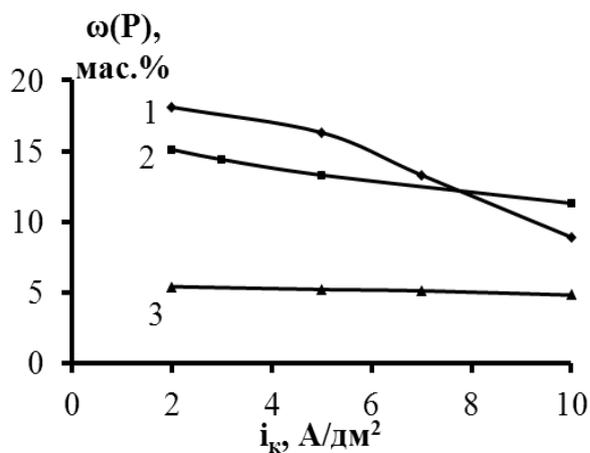


Рис.4. Зависимость содержания фосфора в сплаве от плотности тока в электролите содержащем кислоту: 1-малоновую; 2-янтарную; 3-глутаровую

Выход по току сплава, полученного из электролитов с добавкой янтарной и глутаровой кислот, практически не менялся с повышением катодной плотности тока, в то время как выход по току сплава в малонатном электролите резко повышался, особенно в интервале катодной плотности тока от 2 до 7 А/дм<sup>2</sup> (рис. 5).

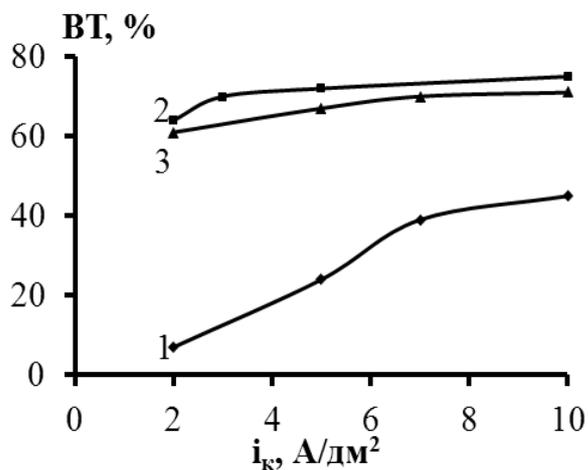


Рис.5. Зависимость выхода по току сплава от плотности тока в электролите, содержащем кислоту: 1-малоновую; 2-янтарную; 3-глутаровую

Катодный процесс. Установлено, что добавление в электролиты никелирования гипофосфита натрия вызывает деполяризацию катодного процесса при всех плотностях тока во всех исследованных электролитах. В ряду электролитов: глутаратный, малонатный, сукцинатный происходило смещение потенциалов электроосаждения сплава в менее электроотрицательную область потенциалов соответственно. Смещение катодных поляризационных кривых в малонатном и глутаратном электролитах может быть вызвано присутствием в них ПАВ. Наибольшее значение  $R_i$  соответствует электролиту, содержащему глутаровую кислоту. Электролит с янтарной кислотой, имеет самый низкий показатель рассеивающей способности по току.

Микротвердость снижалась в соответствии с уменьшением содержания фосфора в сплаве, поэтому  $H_{\square}$  сплава никель-фосфор, полученного из малонатного электролита практически не зависела от  $i_k$  и увеличивалась после термообработки с 6,2 до 8,3 ГПа соответственно. У покрытий, полученных из сукцинатного электролита, микротвердость понижалась с повышением  $i_k$  до 5 А/дм<sup>2</sup> от 3,6 до 2,4 ГПа, при дальнейшем повышении  $i_k$  микротвердость практически не менялась. Покрытия, полученные из глутаратного электролита, обладали микротвердостью от 2,6 до 4,7 ГПа до термообработки и от 5,5 до 7,5 ГПа после термообработки (рис.6).

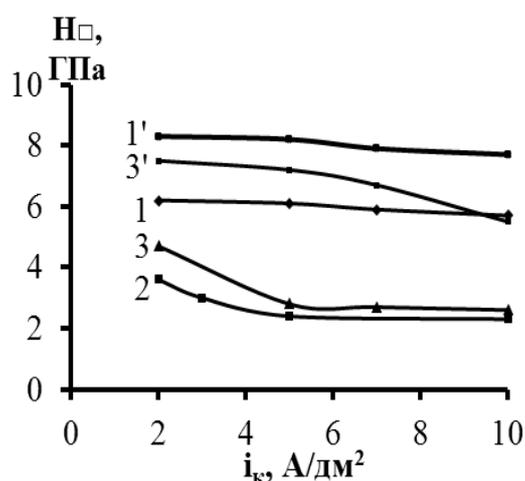


Рис.6. Зависимость микротвердости от плотности тока для сплава, полученного из электролита, содержащего кислоту: 1-малоновую; 2-янтарную; 3-глутаровую. До термообработки – кр.1,2,3; после термообработки – кр. 1',3'

### Основные выводы.

1. Показано, что максимальная буферная емкость сульфатно-малонатно-хлоридного электролита находится в интервале рН 2,0-3,5, а добавка глутаровой

кислоты в сульфатно-хлоридный электролит сообщает максимальную буферную емкость при рН – 3,5-4,5.

2. Установлено, что можно получить осадки сплава с содержанием фосфора до 18,1мас.% из электролитов с малоновой кислотой и до 9,7 мас.% - в сульфатно-глутаратно-хлоридных электролитах. Выход по току достигает 85% в сульфатно-малонатно-хлоридных электролитах и 86% в сульфатно-хлоридных электролитах с глутаровой кислотой.

3. Микротвердость покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из электролита с малоновой кислотой выше, чем у покрытий, осажденных из электролитов с глутаровой кислотой.

4. Рентгенофазовый анализ сплава показал, что после термообработки структура сплава изменяется, на рентгенограммах появляются пики, соответствующие фосфидам никеля, преимущественно  $Ni_3P$ .

5. Установлено, что добавление в электролит никелирования гипофосфита натрия вызывает деполяризацию катодного процесса во всем исследованном интервале плотностей тока. Выделение никеля и водорода из электролитов для осаждения сплава существенно облегчено, по сравнению с их выделением из электролитов никелирования. Для электролитов с глутаровой кислотой характерен самый высокий  $R_i$  показатель рассеивающей способности по току.

6. В заключении следует выделить электролит следующего состава:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  0,5М,  $HCl$  0,05М,  $CH_2(COOH)_2$  0,1-0,2М,  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  0,05М, лаурилсульфат натрия 0,1г/л, сахарин 2,0г/л, рН 2,5,  $t$  50 °С,  $i_k$  5-7А/дм<sup>2</sup>, поскольку из него получены практические беспористые покрытия с наиболее высокой микротвердостью как до так и после термообработки 6,1-8,2ГПа соответственно, относительно высоким ВТ сплава 75%, и содержанием фосфора в сплаве 4,2 мас.%. Установлено, что корректировку кислотности электролита следует проводить при прохождении каждых 10 А·ч/л.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. **Спицина А.А.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего дикарбоновую кислоту //

Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. XX. №3. С.42-46.

2. **Орлова А.А.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. XXI. №3. С.40-44.

3. Михутова В.А., **Спицина А.А.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего малоновую кислоту // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. VIII Международн. конгресс молодых ученых «МКХТ-2012» – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. Т. XXVI. С.116-120.

4. **Спицина А.А.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глутаратно-хлоридного электролита // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. VIII Международн. конгресс «МКХТ-2012» – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. Т. XXVI. С.126-129.

5. **Спицина А.А.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тез. докл. IV Международн. научно-техн. конф. 1-5 октября 2012 г. Плес– Иваново, Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2012. С.127.

6. **Орлова А.А.**, Пузакова Т.В., Цупак Т.Е.. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих малоновую кислоту // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. IX Международн. конгресс «МКХТ-2012» –М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. Т. XXVII. С.52-58.

7. **Орлова А.А.**, Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор в присутствии малоновой кислоты // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тез. докл. V Международн. научно-техн. конф. 16-20 октября 2013 г. Плес – Иваново, Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2013. С.148.

8. **Орлова А.А.**, Цупак Т.Е. Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридного электролита // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 10-я Международн. конф. 26-28 марта 2013– М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2013. С.62.