

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель  
д.т.н., проф. Цупак Т. Е.

**Москва – 2016**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	9
1.1 Химическое осаждение сплава никель-фосфор .....	10
1.2 Электроосаждение сплава никель-фосфор .....	13
1.2.1 Механизм электроосаждения сплава никель-фосфор.....	15
1.2.2 Структура электроосаждённого сплава никель-фосфор.....	19
1.2.3 Буферизирующие добавки при электроосаждении сплава никель-фосфор...	21
1.2.4 Стабильность электролитов осаждения сплава никель-фосфор.....	23
1.2.4 Свойства никель-фосфорных покрытий.....	25
1.2.5 Применение сплава никель-фосфор.....	30
1.3 Выводы из обзора литературы.....	32
2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	34
2.1 Приготовление и анализ электролитов .....	34
2.1.1 Приготовление электролитов и их составы .....	34
2.1.2 Расчёт ионного состава электролитов .....	37
2.1.3 Определение концентрации ионов никеля в концентрате .....	37
2.1.4 Определение концентраций гипофосфит- и фосфит-ионов в электролите	38
2.1.5 Определение электрической проводимости электролитов .....	39
2.1.6 Определение буферной ёмкости электролитов .....	39
2.1.7 Определение рассеивающей способности электролитов .....	40
2.2 Подготовка к процессу электроосаждения.....	41
2.2.1 Подготовка поверхности катодов перед электроосаждением .....	41
2.2.2 Расчёт времени электролиза и определение выхода по току металлов .....	42
2.2.3 Термообработка образцов со свежееосаждённым покрытием .....	44
2.3 Поляризационные измерения.....	45
2.3.1 Исследование катодного процесса.....	45
2.3.1.1 Получение суммарных катодных поляризационных кривых.....	45
2.3.1.2 Получение парциальных катодных поляризационных кривых .....	46
2.3.2 Исследование анодного процесса .....	47

2.4	Определение химического и фазового состава сплава .....	47
2.4.1	Определение содержания фосфора в сплаве фотометрическим методом ..	47
2.4.2	Рентгенофазовый анализ .....	49
2.4.3	Рентгенофлуоресцентный анализ.....	50
2.4.4	Определение водорода в покрытии методом вакуум-нагрева .....	50
2.5.	Определение физико-механических свойств сплава.....	52
2.5.1.	Измерение микротвёрдости сплава никель-фосфор .....	52
2.5.2	Морфология поверхности .....	52
2.5.3	Исследование микрохрупкости покрытий .....	53
2.5.4	Исследование износостойкости покрытий.....	54
2.6	Коррозионные свойства покрытий.....	55
2.6.1	Собственная коррозионная стойкость покрытий .....	55
2.6.1.1	Получение анодных поляризационных кривых .....	55
2.6.1.2	Определение потенциала и тока коррозии с помощью анодных и катодных поляризационных кривых .....	55
2.6.1.3	Определение скорости коррозии гравиметрическим методом.....	56
2.6.2	Определение защитной способности покрытий.....	56
2.6.2.1	Определение пористости покрытий .....	56
2.6.2.2	Определение токов коррозии в системе сталь – покрытие никель-фосфор ..	57
2.7.	Исследование стабильности электролита.....	58
3	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	59
3.1	Физико-химические свойства сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов осаждения сплава никель-фосфор .....	59
3.1.1	Ионный состав электролитов .....	59
3.1.2.	Буферные свойства сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов .....	66
3.2.	Влияние состава электролита и режима электролиза на физико-химические свойства покрытий сплава никель-фосфор .....	69
3.2.1	Качество никель-фосфорных покрытий.....	69
3.2.2	Выход по току сплава никель-фосфор.....	73
3.2.3	Содержание фосфора в сплаве никель-фосфор.....	80

3.2.4	Дополнительные включения в покрытия никель-фосфор .....	85
3.2.6	Влияние режима реверсного тока на электроосаждение сплава никель-фосфор.....	88
3.3.	Влияние состава электролита и режима электролиза на физико-механические свойства покрытий сплава никель-фосфор .....	91
3.3.1	Микротвёрдость и фазовый состав сплава никель-фосфор .....	91
3.3.2	Износостойкость сплава никель-фосфор .....	98
3.4.	Коррозионные свойства сплава никель-фосфор .....	101
3.4.1.	Собственная коррозионная стойкость сплава никель-фосфор .....	101
3.4.1.1	Анодные потенциодинамические поляризационные кривые растворения сплава никель-фосфор .....	102
3.4.1.2	Определение потенциала и тока коррозии с помощью анодных и катодных поляризационных кривых .....	105
3.4.1.3	Определение скорости коррозии покрытий сплавом никель-фосфор гравиметрическим методом.....	106
3.4.2	Защитная способность сплава никель-фосфор .....	107
3.4.2.1	Определение пористости покрытий .....	107
3.4.2.2	Определение контактных токов системы сталь – покрытие никель-фосфор .....	108
3.5.	Катодный и анодный процессы при электроосаждении сплава никель-фосфор .....	110
3.5.1	Катодные поляризационные кривые.....	110
3.5.2.	Анодные поляризационные кривые.....	114
3.6	Электрическая проводимость электролитов .....	115
3.7	Исследование стабильности процесса электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита.....	117
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	123
	СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	127
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	144

## ВВЕДЕНИЕ

*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 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 буферизирующих веществ, например, аминокислот. Электроосаждение сплавов никеля с фосфором – сложная, требующая дополнительных исследований тема. Сведения *прикладного характера* об электроосаждении сплава никель-фосфор из электролитов с аминокислотой 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 электролит осаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с пониженными концентрациями компонентов. Установить функциональные свойства полученных осадков.

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 аминокислоты 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.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также чёткостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 15 публикациях, из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК. 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 «Покрытия 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.

*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.

## 1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

В 2013 году ФГУП «ВИАМ» была опубликована статья, в которой были представлены стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. с учётом приоритетных направлений и критических технологий развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утверждённых Указом Президента Российской Федерации № 899 от 7 июля 2011 г., приоритетов государственной политики в промышленной сфере, стратегий развития государственных корпораций, интегрированных структур анализа тенденций развития материалов в мире. Одним из направлений является разработка аморфных материалов и покрытий [1].

Разработка технологий осаждения сплавов является предметом особого интереса в связи с тем, что имеется тенденция к вытеснению индивидуальных металлов их сплавами, обладающими улучшенными физико-химическими свойствами [2, 3]. Если никелевое покрытие содержит в своём составе некоторое количество фосфора, то его защитные свойства и микротвёрдость значительно повышаются [3]. Данные свойства определяют широкие возможности для использования покрытий сплавом никель-фосфор в различных отраслях промышленности, таких как авиационная, электронная и ядерная промышленность, космическая и вакуумная техника и др.

Покрытия никель-фосфор имеют важное промышленное значение вследствие высокой микротвёрдости и износостойкости, коррозионной стойкости, их высокой каталитической активности в реакции выделения водорода. Кроме того, в связи с их ферромагнитными свойствами, эти сплавы используются в качестве функциональных слоёв в электронике [4].

Никель-фосфорные сплавы могут быть получены методом вакуумного напыления, химическим восстановлением (автокаталитическое / химическое осаждение), быстрым охлаждением расплава и электроосаждением.

Широко распространённым способом нанесения металлов является электрохимический (гальванический) способ, который наряду с бесспорными

достоинствами имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение (неодинаковая толщина покрытия, его высокая пористость, невозможность покрытия узких и глубоких отверстий и т.д.). Весьма перспективным является химический способ нанесения металлопокрытий без наложения электрического тока [3, 5, 6, 7, 8, 9], который обеспечивает получение плотных слоев металла независимо от профиля детали. Однако основным преимуществом электрохимического осаждения сплава никель-фосфор является возможность скоростного наращивания сплава в отличие от химического осаждения, где скорость весьма невелика.

### 1.1 Химическое осаждение сплава никель-фосфор

Химическое никелирование достаточно широко внедряется в гальванотехнику благодаря ценным свойствам покрытия: высокой равномерности, большой твердости, значительной коррозионной стойкости и износостойкости.

Сфера мирового промышленного применения химических никель-фосфорных покрытий весьма широка, и в последние 10 лет наблюдается интенсивное увеличение этого применения (до 10 % в год). Объёмы применения никель-фосфорных покрытий по отраслям промышленности распределяются, по данным [10], примерно следующим образом, %:

- электроника – 14,4;
- запорная арматура – 13,4;
- авиационная промышленность – 9,4;
- автомобильная промышленность – 9,14;
- машиностроение – 7,8;
- компьютеры – 6,2;
- атомная промышленность – 5,1;
- текстильная промышленность – 4,74
- производство насосов – 4,3;
- производство пластмасс – 4,1.

Сущность процесса заключается в химическом (автокаталитическом) восстановлении металла на поверхности детали из раствора, содержащего соль никеля и восстановитель. В состав растворов, как правило, входят следующие компоненты:

- соль осаждаемого металла;
- восстановитель;
- буферная добавка для стабилизации pH;
- комплексообразователь для удержания ионов никеля в растворённом состоянии;
- стабилизатор, предупреждающий объёмное саморазложение раствора [3].

В случае, когда восстановителем является гипофосфит натрия, наряду с восстановлением ионов никеля и водорода и в кислой и в щелочной средах протекает реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора. Протекание указанной реакции может быть представлено следующим уравнением:



Фосфор, выделяющийся по реакции (1.1), включается в осадок. Поэтому данный процесс можно назвать химическим осаждением сплава никель-фосфор.

Процесс химического никелирования применяют как способ компенсации износа поверхностей деталей, а также при ремонте для защиты от коррозии деталей сложной конфигурации, для которых другие методы защиты непригодны. Никель-фосфорные покрытия наносят с целью повышения износостойкости трущихся поверхностей деталей, обеспечения работы узлов при сухом трении и защиты от газовой коррозии деталей, работающих при повышенных температурах [11].

Химическое никелирование является трудоёмким, с точки зрения контроля технологического режима производства, так как несоблюдение параметров

осаждения может привести не только к ухудшению качества покрытий, но и к внезапному разложению ванны [4].

В процессе осаждения происходят процессы, связанные с изменением состава раствора и способные привести к его выходу из строя: снижение концентраций основных компонентов и накопление продуктов окисления восстановителя – фосфитов [12].

На многих Российских предприятиях, к сожалению, до сих пор используются растворы химического никелирования, которые после 2–3 загрузок деталей выходят из строя и подлежат сбросу в сточные воды. Это приводит к повышенной нагрузке на очистные сооружения предприятий и нерациональному расходу значительного количества дорогостоящих реактивов [9]. Кроме того, в процессе эксплуатации таких растворов невозможно осаждать сплав никель-фосфор стабильного состава [13].

При заметном снижении концентрации ионов никеля могут формироваться глобулярные дендриты, плохо сцепленные с поверхностью подложки, что вызывает катастрофическое увеличение концентрации металлических частиц в объёме раствора и приводит к его «разложению». Следовательно, для увеличения срока службы растворов химического никелирования необходимо поддерживать достаточную концентрацию ионов никеля у растущей поверхности посредством корректировки состава раствора и его перемешиванием, не осаждать покрытия при высокой плотности загрузки, а также не допускать попадания в раствор примесей, инициирующих дендритный рост осадка и удалять из раствора уже образовавшиеся частицы [14].

Еще одним недостатком нанесения покрытия химическим методом является низкая скорость осаждения около 10 мкм/ч, хотя в кислых ваннах скорость осаждения может достигать 25 мкм/ч [15]. Однако, наличие в щелочных растворах комплексообразователей – солей лимонной кислоты и аммиака, облегчает корректирование раствора и тем самым позволяет осуществлять длительное ведение процесса.

Недостатки щелочных ванн – их неустойчивость, связанная с улетучиванием аммиака при высокой температуре (90°C), необходимой для ведения процесса, а также пониженная, по сравнению с кислыми растворами, скорость восстановления никеля. Высокая температура и сильное газовыделение на поверхности изделий сопровождается сильным неприятным запахом. Подобная установка для химического никелирования должна находиться под вытяжкой. Вследствие вышесказанного применение химического никелирования ограничено теми случаями, когда неприменимы электрохимические методы [16].

Однако главным преимуществом является то, что электролиты химического никелирования обладают отличной рассеивающей способностью. Покрытие может быть нанесено на изделия сложной конфигурации с высокой степенью равномерности ( $\pm 4\%$ ), даже теоретически недостижимой при электрохимическом (гальваническом) нанесении. Сплав никель-фосфор можно нанести на внутренние полости и каналы изделия, что практически невозможно реализовать при электроосаждении [10]. Например, металлические сильфоны в виде цилиндрической гармошки, применяемые для измерения давления при пневморегулировке, невозможно никелировать электрохимически из-за сложной геометрической формы. Химическое никелирование является прекрасным решением этой проблемы [16].

## 1.2 Электроосаждение сплава никель-фосфор

Так как осаждение одного фосфора невозможно, сплав никель-фосфор может быть образован только в результате совместного осаждения. Фосфор может быть легко соосаждён с металлами группы железа. Таким образом, связывание никеля с фосфором происходит до осаждения и, следовательно, электроосаждённые аморфные сплавы Ni-P обладают более правильной аморфной структурой и имеют меньше дефектов, чем при формовании из расплава [17]. Гальваническим методом можно получить покрытия, достигающие толщину около миллиметра [18], однако равномерность покрытия на деталях сложного профиля значительно хуже, чем при химическом осаждении.

Российскими учёными был разработан низкоконцентрированный по соли никеля электролит для повышения износостойкости, твердости, жаростойкости покрытий и увеличения скорости их нанесения (патент RU 2437967 C1). Для решения данной задачи предлагается раствор, содержащий следующие компоненты, г/л: никель сернокислый 40–60, борную кислоту 20–30, гипофосфит натрия 10–30, ванадиевую кислоту 4–6, натрий нитрилотриуксуснокислый 20–40, кубический нитрид бора 10–50 [19]. В предложенном способе состав и режимы нанесения покрытий позволяют в период стабильности химического раствора осаждать покрытия за счёт одновременного протекания химических восстановительных реакций и электролиза, а затем после прекращения протекания химического осаждения покрытия можно осаждать только за счет электролиза.

Запатентована усовершенствованная рецептура электролита осаждения Ni-P покрытия. Рецептура основана на использовании в качестве источника никеля метансульфоната никеля [20]. При этом соль никеля образуется in-situ в результате введения в электролит эквивалентных количеств карбоната никеля и метансульфоновой кислоты. Помимо соли никеля электролит содержит фосфористую, фосфорную и/или фосфорноватистую кислоты. Возможно введение различных добавок (ПАВ, буферные смеси, добавки, снижающие внутренние напряжения). Процесс ведут при 55–60<sup>0</sup>С и плотности тока 2–200 А/дм<sup>2</sup>. Также отмечается высокая коррозионная стойкость и износостойкость покрытий.

В качестве альтернативы химическому способу осаждения сплава никель-фосфор и взамен ранее предложенных гальванических ванн предлагается электролит для электроосаждения сплава никель-фосфор, в котором устраняются такие недостатки, как нестабильность гальванической ванны (окисление фосфористой кислоты до фосфорной), низкая скорость осаждения, низкий выход по току, необходимость работы при низких значениях pH [21]. Предлагается электролит на основе сульфата и хлорида никеля, борной кислоты, гипофосфита

натрия и тиомочевины с рабочим диапазоном pH 2,0–3,0 (предпочтительно 2,2–2,6). Добавку тиомочевины вводят для увеличения блеска покрытия.

Химический состав сплава никель-фосфор (который влияет на фазовый состав), размер кристаллитов, преимущественная ориентация (текстура), и внутренние напряжения определяют магнитные свойства, устойчивость к коррозии, а также электрическое и механическое поведение покрытий [22].

В основном все электролиты для осаждения сплава никель-фосфор – это электролиты типа Уоттса, в которые добавляют различные фосфоросодержащие компоненты. В качестве донора фосфора при получении никель-фосфорных сплавов используются соединения фосфора (I) и (III), а именно фосфорноватистая или фосфористая кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты) [4, 23, 24].

В исследовании [25] для изготовления плёнок сплава Ni-P с содержанием фосфора более 25 ат.%, использовали композиционный метод осаждения, при котором частицы фосфора включаются в плёнки сплава Ni-P (композиционное покрытие сплавом Ni-P).

Крупнейшей южнокорейской компанией KT CORPORATION также предложен метод [26] повышения износостойкости покрытия путём нанесения на детали композиционной износостойкой пленки сплава никель-фосфор из электролита, содержащего частицы фосфора или его соединений. Данный метод позволяет улучшить пластичность аморфного сплава никель-фосфор. Для этого предлагается осаждать покрытие из гальванической ванны с медным катодом и платиновой сеткой в качестве анода с применением реверсивного тока при соотношении катодного и анодного времени  $\tau_k/\tau_a=(6\div 9)/1$ .

### 1.2.1 Механизм электроосаждения сплава никель-фосфор

Электроосаждение сплава никель-фосфор очень сложный процесс, который включает в себя несколько стадий. В литературе обычно рассматривают два механизма образования сплава – прямой и косвенный [17, 27]. Прямой механизм

электроосаждения сплава происходит путём прямого электрохимического восстановления ионов никеля и ионов фосфора.

Согласно Бреннеру фосфор может быть осажден только совместно с металлами группы железа. Первый механизм – это восстановление фосфора из гипофосфит-иона, восстановление ионов никеля и ионов водорода [17]:



В непрямом механизме, впервые предложенном Н.П. Федотьевым и П.М. Вячелавовым, в качестве промежуточной стадии выступает образование  $\text{PH}_3$ , который впоследствии вступает в химическую реакцию с ионами никеля из электролита осаждения сплава [27]:



Некоторые экспериментальные данные подтверждают не прямой механизм и указывают на образование промежуточных веществ при электроосаждении сплава [24, 28, 29].

Китайскими учёными методами циклической вольтамерометрии и КР - спектроскопии установлено, что если химическое осаждение сплава Ni-P на Ni-Ag электроде происходит в отсутствие растворённого  $\text{NiSO}_4$ , то в ходе гальванического осаждения гипофосфит образует с никелем соединение  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_n$  (I). В присутствии  $\text{NiSO}_4$  частицы I становятся промежуточным интермедиатом и далее окисляются ионами формированием сплава Ni-P, причем никель является катализатором [30, 31].

В основе механизма электроосаждения сплава никель–фосфор, предложенного Вахидовым и сотр. [32, 33, 34, 35], лежит гипотеза о

специфичности структуры аниона гипофосфита, как наиболее вероятного донора фосфора, и его повышенных поверхностно-активных свойствах [36].

Согласно [32–35], при электролизе электролитов для осаждения сплава никель-фосфор на катоде протекают три реакции восстановления:

разряд ионов никеля



электровосстановление донора фосфора – фосфорноватистой кислоты или гипофосфит-иона до элементарного фосфора, включающегося в осадок



И выделение водорода



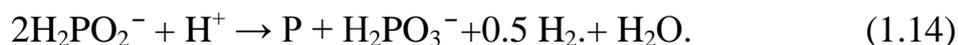
Установленные температурно-кинетическим методом значения эффективных энергий активации реакций показали близкие значения. На основании полученных данных автор предполагает, что процессы (1.8) и (1.9 или 1.10) протекают одновременно в составе единого активированного комплекса [32–35], вероятность существования которого показана также в работе [37].

По мнению Горбуновой и Никифоровой [38] основная роль в восстановлении фосфора отводится электрохимической реакции:



Механизм восстановления гипофосфит-иона в водных растворах рассмотрен также в работах последних лет [39, 40], выполненных Долгих О. В. Предложена схема процесса, согласно которой гипофосфит-ион адсорбируется на поверхности электрода, где затем может участвовать в двух параллельных реакциях: электрохимической, как (1.10), и реакции диспропорционирования:





При этом химическая реакция имеет место только на каталитически активных металлах, таких как Ni, и приводит к уменьшению регистрируемой плотности тока.

Особый интерес исследователей вызывает вопрос о влиянии на катодный процесс органических добавок, выступающих не только в роли буферирующих добавок, но и лиганда. Также, существенное влияние на электровосстановление ионов никеля оказывает адсорбция лиганда.

В водных растворах, содержащих глицин, в зависимости от кислотности раствора устанавливаются следующие равновесия:



В сильнокислом растворе ( $\text{pH} \leq 2$ ) глицин находится в форме монополярного катиона, а при подщелачивании он переходит сначала в форму диполярного цвиттер-иона при  $\text{pH} \sim 6$ , а затем – монополярного аниона, в результате чего начинают протекать процессы комплексообразования [41].

Механизм электровосстановления никеля в присутствии лиганда давно вызывал интерес исследователей. Поэтому данной теме посвящён ряд работ советских и иностранных учёных, проведённых при различных экспериментальных условиях на твёрдом и ртутно-капельном электродах [41, 42, 43, 44].

В работе [44] сделан вывод о том, что электроактивной частицей является только монолигандный комплекс никеля  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$ , а разряд глицинатных комплексов никеля другого состава происходит с обязательным наличием предшествующей химической стадии:



В работах, выполненных С. В. Ивановым и сотр. [41, 43] исследовано влияние адсорбированных на электроде комплексов, где в качестве лиганда выступает глицин, на механизм электровосстановления ионов никеля.

Установлено, что процесс комплексообразования акваионов  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  с глицином происходит не в объёме раствора, а непосредственно в адсорбционном слое на поверхности электрода. Образовавшиеся в двойном электрическом слое комплексы никеля с глицином являются мостиковыми лигандами и обеспечивают ускоренный внешнесферный перенос электрона.

Большое количество современных работ также проведено с целью исследования кинетики электроосаждения никеля и металлов группы железа из электролитов в присутствии аминокислоты [45, 46, 47, 48, 49].

Наиболее поздние работы по изучению кинетики электровосстановления ионов никеля из глицинсодержащих растворов и влиянию природы фонового электролита проведены в Воронежском Государственном университете [45, 49]. На основании полученных данных и термодинамических расчётов был предложен возможный механизм процесса, предполагающий, что все существующие в растворе комплексы восстанавливаются одновременно, и регистрируемый катодный ток определяется долей каждого из них. При этом восстановление комплексных ионов Ni(II) происходит необратимо в смешанно-диффузионном режиме с преимущественным контролем стадией переноса заряда. Процесс осложнен адсорбцией реагентов и предшествующей химической реакцией [45].

### 1.2.2 Структура электроосаждённого сплава никель-фосфор

Электролитическое формирование никеля происходит с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой, а совместное осаждение фосфора происходит в октаэдрических междуузлиях (рисунок 1.1). Электроосаждённое покрытие состоит из мелких никелевых ГЦК кристаллов, пересыщенных фосфором, внедренных в аморфную матрицу Ni-P. Структура электроосаждённого сплава никель-фосфор изменяется в зависимости от содержания фосфора.

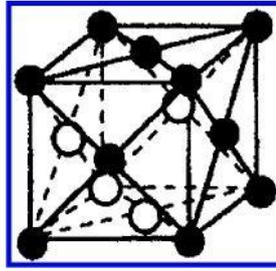


Рисунок 1.1. Схематическое изображение гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры [4, 50]

Наличие фосфора в кристаллической решетке никеля деформирует его структуру, нарушая его периодичность, и вследствие чего образуется аморфный материал [23, 51]. Добавление металлоида усиливает структурную и композиционную упорядоченность в аморфной структуре. [51, 52].

В покрытиях с относительно низким содержанием фосфора (до 9 мас.%), сплав никель-фосфор сохраняет ГЦК структуру; никаких пиков  $\text{Ni}_3\text{P}$  или других соединений никеля с фосфором не обнаружено [53]. Другие исследования показали, что сплавы, содержащие 15 ат.% P состоит из метастабильных островков пересыщенного твёрдого раствора Ni-P в микрокристаллической ГЦК Ni микроструктуры. При более высоком содержании фосфора в покрытии, размеры кристаллитов уменьшаются до нескольких нанометров и в конце концов происходит аморфизация [54].

Были проведены также более современные исследования влияния содержания фосфора на структуру электроосаждённых покрытий никель-фосфор и их физико-механические свойства [55]. Было установлено, что при содержании фосфора в сплаве 0,8–3,0 мас.% формируются покрытия с кристаллической структурой ГЦК твёрдого раствора фосфора в никеле, при 6,5 мас.% – с аморфно-кристаллической, при 8,5 мас.% и более – с аморфной структурой. Покрытия в кристаллическом и аморфно-кристаллическом состоянии имеют твёрдость 6,5–7,0 ГПа, тогда как твёрдость аморфного покрытия не превышает 5,5 ГПа. Термообработка покрытий с 3 и 6,5 мас.% приводит к их кристаллизации и появлению новой фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$ , микротвёрдость повышается до 11,3 ГПа. При термообработке аморфных покрытий Ni-P (8,5–13,3 мас.% P) регистрируется

выделение стабильной фазы  $Ni_3P$  и образование метастабильной  $\mu-Ni_3P$  фазы. Микротвёрдость аморфных покрытий после термообработки составляет 10,6–10,9 ГПа. При этом трибологические испытания методом сухого истирания покрытий Ni-P показали, что максимальной износостойкостью характеризуются аморфные покрытия (8,5–13 мас.% P), после термообработки – покрытие с 8,5 мас.% P [55].

### 1.2.3 Буферирующие добавки при электроосаждении сплава никель-фосфор

Процесс электроосаждения никеля и композиций на его основе, в частности сплавов никеля с фосфором [32, 33, 56], продолжают оставаться одними из основных в гальванотехнике, но имеют ряд недостатков. Прежде всего – это низкая скорость нанесения покрытия при высокой концентрации солей никеля в растворе. Так, в наиболее распространённых сульфатно-хлоридных электролитах с добавкой борной кислоты (электролиты типа Уоттса) при понижении концентрации никеля в растворе до 100 – 150 г/л (по металлу) рекомендуется использовать лишь небольшие катодные плотности тока от 2 до 7 А/дм<sup>2</sup>. С одной стороны это увеличивает продолжительность процесса, с другой – приводит к повышенному уносу токсичных ионов никеля в сточные воды [57].

Одним из факторов, определяющих скорость осаждения как никеля, так и композиций на его основе, является способность электролита сопротивляться изменению pH при изменении концентрации ионов гидроксония. Для стабилизации электролитов, в их состав вводят буферирующие вещества – чаще всего борную кислоту [58, 59].

Экспериментальные исследования pH прикатодного слоя ( $pH_s$ ) в сернокислых электролитах никелирования, содержащих борную кислоту [60], подтвердили низкие буферные свойства данной кислоты. Так, например, при pH 2,5 и температуре 20<sup>0</sup>C  $pH_s$  при рабочих плотностях тока достигает значения 5,0.

Выбор слабой кислоты в качестве буферирующей добавки может основываться на показателе константы диссоциации слабой кислоты ( $K_a$ ). Известно, что условием максимальной буферной эффективности является

равенство рН раствора величине  $-\lg K_a = pK_{K-ты}$  и проявляется она в диапазоне двух-трёх единиц рН [61].

В качестве альтернативы борной кислоте, как буферной добавки, предложен ряд моно- и дикарбоновых кислот [62]: янтарная [63], адипиновая [64], глутаровая кислота [65], а также ацетат [66, 67] и формиат [68] никеля, которые сообщают электролиту никелирования более высокие буферные свойства, чем борная кислота. Также были предложены составы электролитов никелирования, содержащих малоновую [69] и яблочную [70] кислоты.

Были разработаны и запатентованы электролиты никелирования с добавкой аминокислоты – глицина, которая обладает хорошими буферными свойствами и позволяет проводить электролиз при высоких плотностях тока (до 20 А/дм<sup>2</sup>) [71, 72, 73].

За последнее время в работе [74] исследовано электроосаждение никеля из электролитов никелирования с анионами  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ac^-$  при очень низкой концентрации по металлу ( $C(Ni^{2+})$  0,08M), в присутствии высокой концентрации фона ( $NaCl$  0,37–1,8 М,  $Na_2SO_4$  0,12–0,6 М,  $CH_3COONa$ , 0,37–1,8 М). Подтверждена высокая буферная способность электролитов [49] и говорится о том, что в присутствии комплексных ионов никеля имеет место дополнительный миграционный перенос комплексов никеля. Однако вызывает сомнение наличие эффекта миграции по комплексным ионам никеля в присутствии очень высоких концентраций фона.

В ранее проведённых работах, сплав Ni-P осаждали из электролитов на основе сульфата никеля, борной кислоты и гипофосфита натрия при очень низких рН, требующих непрерывной корректировки кислотности электролита [32].

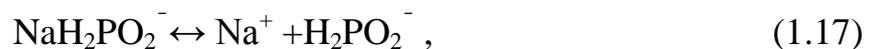
В работе [75] показано возможность использования аминокислотной кислоты в качестве буферирующей добавки и показано её деполяризующее влияние на катодный процесс электроосаждения сплава никель-фосфор при импульсном электролизе.

На кафедре ТЭП РХТУ им Д.И. Менделеева были выполнены работы, посвящённые электроосаждению сплава никель-фосфор из электролитов с моно- и дикарбоновыми кислотами: ацетатно-хлоридные [57, 76], сульфатно-сукцинатно-хлоридные [77] и сульфатно-глутаратно-хлоридные [78], сульфатно-малонатно-хлоридные [79]. Исследованы физико-химические свойства осадков, полученных из данных электролитов. Показано преимущество этих покрытий перед покрытиями, полученными из электролитов типа Уоттса. Некоторые из них, например, ацетатно-хлоридный, внедрены в промышленность, в том числе взамен хромовых [3].

Также в работах [47, 49] показана высокая буферизирующая способность электролитов в присутствии аминокислоты.

В литературе также имеются сведения о буферизирующей способности гипофосфита натрия. Так, в работе [80] показано, что введение гипофосфита натрия в электролит приводит к увеличению буферизирующей способности электролита при pH 1,5, однако при pH 4,0 такого эффекта не наблюдаются.

Предполагается, что данный эффект при pH 1,5 достигается в результате протекания следующих реакций:



где  $\text{H}_3\text{PO}_2$  имеет  $pK=2,0$ .

#### 1.2.4 Стабильность электролитов осаждения сплава никель-фосфор

В зависимости от прошедшего через объём электролита количества электричества состав электролита может значительно изменяться, что отражается на качестве покрытий и их физико-химических свойствах. В электролитах осаждения сплава никель-фосфор в результате химических и электрохимических реакций происходит расход гипофосфита натрия. В результате этого уменьшается количество включаемого в осадок фосфора, что сказывается на микротвёрдости и коррозионных свойствах никель-фосфорных покрытий.

На изменение содержания фосфора в сплаве влияет, вероятно, несколько факторов. Во время электролиза происходит, во-первых, непрерывное снижение кислотности прикатодной зоны, что смещает потенциал восстановления гипофосфит-иона в более отрицательную сторону – затрудняет разряд этих ионов [32]. Во-вторых, по мере увеличения количества прошедшего электричества  $Q$  уменьшается концентрация гипофосфита натрия, который является донором фосфора. В-третьих, изменяется ионный состав электролита: увеличивается концентрация ионов натрия, накапливаются в растворе фосфит-ионы, вероятно, уменьшается концентрация аминокислоты. Влияние аминокислоты определяется, главным образом, её буферными свойствами, которые оказывают влияние на  $pH_S$  в прикатодной зоне. Чем меньше концентрация кислоты, тем больше  $pH_S$  отличается от  $pH_0$  в объёме раствора, что приводит к уменьшению содержания фосфора в сплаве.

Также в результате окисления гипофосфит-ионов происходит постепенное накопление фосфитов и выпадение их в осадок при достижении предела растворимости [2]. Поэтому важной характеристикой разрабатываемых процессов для нанесения гальванических покрытий сплавом никель-фосфор является стабильность электролита в процессе его эксплуатации.

В работе [76] показано, что в ацетатно-хлоридных электролитах с  $pH_0$  3,5; 4,0; 4,5 образование твёрдой фазы зависит от значения  $pH$ : чем ниже  $pH$ , тем при большей концентрации фосфит-ионов в растворе выпадает твёрдая фаза. Так при  $pH_0$  4,5 твёрдая фаза в растворе появлялась при концентрации фосфит-ионов 0,0625 М, при  $pH_0$  4,0 – 0,0817 М, а при  $pH_0$  3,5 – 0,317 М. Растворимость соединений фосфит-иона с никелем, как показано в ранее проведённых работах для ацетатно-хлоридных [56] и сульфатно-сукцинатно-хлоридных электролитов [77] зависит от  $pH_0$  электролита. В более кислых растворах увеличивается предел растворимости фосфитов, после достижения которого происходит выпадение твёрдой фазы.

#### 1.2.4 Свойства никель-фосфорных покрытий

Никель, легированный фосфором, характеризуется свойствами, которые существенно отличают его от электроосаждённого никеля. В работах [81, 82, 83, 84, 85, 86] показано, что микротвёрдость свежееосаждённых покрытий сплава никель-фосфор выше, чем у никелевых покрытий, электроосаждённых из электролитов аналогичного состава. После термообработки наблюдается повышение микротвёрдости покрытий сплава, при этом важное значение имеет температура и время термообработки. Согласно литературным данным [81] рекомендуемый режим термообработки – при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.

Твёрдость никель-фосфорных покрытий соизмерима с твёрдостью хромовых покрытий [3, 87], при этом электролиты для осаждения сплава имеют ряд преимуществ перед токсичными хромовыми электролитами на основе шестивалентного хрома.

Изменение концентрации фосфоросодержащего агента в электролите отражается на величине микротвёрдости осадка, которая в первую очередь зависит от содержания фосфора в покрытии [88]. Практически во всех работах указывается на однозначную зависимость микротвёрдости от состава сплава и, следовательно, от концентрации гипофосфит- или фосфит-ионов в электролите.

Вячеславов П.М. [89] показал, что наибольшее значение микротвёрдости сплава соответствует концентрации гипофосфита натрия 10 г/л. Дальнейшее увеличение его содержания в растворе не сказывается на величине микротвёрдости.

Авторы [90] отмечают, что при концентрации гипофосфита натрия 0,1 г/л в осадок включается 0,5% фосфора, обуславливая увеличение микротвёрдости до 4,8 ГПа, что в 1,6-2,4 раза выше микротвёрдости чисто никелевого покрытия, осаждённого из этого же электролита, не содержащего гипофосфита натрия. При концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  9,8 г/л содержание фосфора и значение микротвёрдости сплава возрастают соответственно до 15,7% и 5,9 ГПа. В этой же работе, сравнивая микротвёрдость чисто никелевого и никель-фосфорных покрытий,

содержащих различные количества фосфора, приводят следующие данные, ГПа: Ni – 2,2–3,0; Ni+0,4% P – 4,8; Ni+15% P – 5,8.

В работе Вахидова Р. С. [32] указывается, что микротвёрдость сплава никель-фосфор увеличивается пропорционально повышению концентрации фосфористой кислоты, хотя содержание фосфора в сплаве несколько снижается.

По мнению Гамбурга Ю.Д. [91] нельзя утверждать, что имеется прямая функциональная зависимость между размером зерен и твёрдостью, так как обе величины могут зависеть от одной причины — включения посторонних частиц. Поэтому в большинстве случаев необходимо учитывать и содержание примесей, и размер зёрен.

На зависимость размеров зерна от состава сплава указывается авторами [32, 90]. В работе [90] показано, что наиболее сильное влияние содержания фосфора на структуру осадка проявляется в области малых количеств неметалла в сплаве. По данным [90] электроосаждённый никель имеет размер зерна кристалла 250 Å, а внедрение фосфора в количестве 2 ат.% обуславливает сжатие решётки приблизительно в три раза. Дальнейшее обогащение сплава фосфором вплоть до 6,5 ат.% незначительно снижает размер зерна (5–6 нм). В работах Вахидова Р.С. [32] отмечается, что минимальный размер зерна сплава никель-фосфор, полученного в условиях большой катодной поляризации, составляет 100 нм.

Термическая обработка осадков сплава приводит к качественным изменениям их свойств, вызывает изменение фазового состава, влияя на его микроструктуру, улучшая физико-механические свойства. Отжиг покрытий приводит к выделению фосфидов никеля, преимущественно фазы Ni<sub>3</sub>P. Варьируя температурно-временными параметрами отжига можно в широком диапазоне изменять структуру, и тем самым, регулировать физико-механические свойства.

При термообработке в атмосфере воздуха по мнению [92, 93] при увеличении температуры выше 400<sup>0</sup>С фосфор диффундирует к поверхности, окисляется и улетучивается (метод РФЭС). Образуется поверхностный слой ~ 20 нм, не содержащий фосфора [93]. Поверхностный слой окисляется до NiO и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе [94] различными электрохимическими, физическими, химическими и расчётными методами исследованы процессы электрохимического легирования никелевых покрытий фосфором в фосфорнокислых электролитах. Однако, при использовании в качестве донора фосфора лишь одной фосфорной кислоты в электролите, фосфора в покрытии не наблюдается. В качестве добавки используется органическое соединение 2,6-бис(диметиламинометил)нитрозофенол-4 (I), растворимое в воде. Для рассмотрения роли процессов комплексообразования и импульсного тока при электрохимическом легировании никелевых покрытий фосфором из фосфорнокислых растворов представлены данные по комплексообразованию в системе  $Ni^{2+} - H_3PO_4 - (I) - \text{вода}$ . По данным диаграммы распределения комплексов в области pH 6,5-8,1 находятся только два гетеролигандных комплекса Ni (депротонированный I)( $HPO_4$ )<sup>-</sup> и Ni (депротонированный I)( $PO_4$ )<sup>-</sup>. Поскольку фосфатных комплексов никеля без I в рассматриваемой системе не образуется, то можно предположить, что именно гетеролигандные комплексы восстанавливаются на никелевом катоде. Учитывая данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии по анализу покрытия, можно считать доказанным, что фосфор из фосфат-иона, который находится в гетеролигандном комплексе  $Ni^{2+}$ , восстанавливается до P(0). Таким образом из фосфорнокислого электролита без специальных добавок фосфора в покрытии не обнаружено [94].

С другой стороны существует запатентованный электролит осаждения сплава никель-фосфор, содержащий фосфорную кислоту (CN101343760) [95]. Осаждение проводят из электролита состава:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  150–300г/л,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  40–80г/л,  $H_3PO_4$ , 30–60 г/л,  $H_3BO_3$  40–60 г/л, температура от 65 до 95<sup>0</sup>С, значение pH находится в диапазоне от 0,5 до 2,6, а катодная плотность тока 0,5 – 5А/дм<sup>2</sup>. Несмотря на полученные данные в работе [94] Березин Н. Б. считает перспективным проведение работ по электроосаждению сплава никель-фосфор с использованием в качестве донора ортофосфорную кислоту [96].

Есть определённые закономерности между параметрами электролиза и содержанием фосфора в покрытии. По результатам многих проведенных работ

известно, что содержание фосфора в покрытии уменьшается с увеличением катодной плотности тока осаждения.

В работе [97] говорится, что с увеличением концентрации фосфористой кислоты содержание фосфора в покрытии увеличивается, а при увеличении катодной плотности тока осаждения наоборот уменьшается. При этом значительно влияние на процесс электроосаждения оказывает сахарин. При введении сахарина, содержание фосфора в покрытии резко уменьшается от 20,5 ат.% до 5,5 ат.%. В работе также [98] показано, что электроосаждение сплавов Ni-P в присутствии гипофосфит-иона сопровождается включением фосфора в покрытие, количество которого возрастает при увеличении концентрации гипофосфита в ванне Уоттса. При увеличении плотности тока соосаждение фосфора уменьшается.

Исследования [99] показали, что при одновременной регулировке параметров плотности тока и температуры можно добиться различной концентрации фосфора в осадке. Так при одновременном повышении температуры (55 до 75<sup>0</sup>С) и понижении плотности тока осаждения (от 4500 до 2500 А/м<sup>2</sup>) содержание фосфора в осадке увеличивается от 17 до 28 ат.%.

Для получения плёнок сплава никель-фосфор с содержанием фосфора выше 25% применяют метод осаждения композиционного покрытия Ni-P [100]. Частицы красного фосфора размером 2-6 мкм вводят в электролит.

Помимо сульфатно-хлоридных электролитов также были изучены сульфаминовые электролиты осаждения сплава никель-фосфор и приведена сравнительная характеристика с сульфатным электролитом [101]. При увеличении концентрации фосфористой кислоты во всех электролитах содержание фосфора увеличивается, при этом из сульфатных ванн фосфора в покрытии больше. Однако выход по току отличается значительно: для сульфаминовых ванн составляет 90–100%, а для сульфатного электролита не превышает 85%, при этом с увеличением концентрации фосфористой кислоты до 0,02М выход по току для всех электролитов снижается, наиболее резко для сульфатного электролита.

Введение органической добавки сахарина при электроосаждении никеля

положительно влияет на пластичность, твёрдость и внешний вид покрытий [102]. По аналогии были проведены исследования влияния сахараина в электролитах электроосаждения сплава никель-фосфор с борной, малоновой, глутаровой кислотами [103, 104]. Во всех работах показано, что введение сахараина заметно тормозит процесс внедрения фосфора в покрытие.

Авторы [105,106] отмечают, что внедрение атомов фосфора в кристаллическую решётку никеля обуславливает появление качественно новых свойств осадка по сравнению с чистым металлом — это высокие микротвёрдость и, соответственно, износостойкость, повышенные защитные свойства, особые магнитные характеристики. Наиболее ценным свойством, позволяющим заменить дефицитные, а также высокотоксичные процессы в электрохимическом производстве является повышенная микротвёрдость покрытий сплавом никель-фосфор [105, 106].

Проведена сравнительная характеристика коррозионной стойкости покрытий сплавом никель-фосфор в 3,5%-м растворе NaCl, осаждённых химическим и электрохимическим путем [107]. Показано, что через 30 дней испытаний химически осаждённое покрытие подверглось значительному коррозионному растравливанию, в то время как на электрохимически осаждённом покрытии заметен только серый налет. Таким образом, для надежной коррозионной защиты в хлоридсодержащих средах рекомендуется использовать электроосаждённые покрытия Ni-P

Известно, что аморфные Ni-P осадки менее пористы, чем стандартные Ni покрытия. Поэтому позолоченный Ni-P слой, после обработки поверхности, может заменять покрытый твёрдым золотом никель, как контактное покрытие для применения в электронной индустрии. Может быть достигнуто значительное снижение стоимости [108].

В работе [109] показано, что термическая обработка многослойных Ni-P покрытий способствует снижению пористости. Осаждение какого-либо подслоя вызывает заметное сокращение количества пор в покрытии, вероятно, из-за их перекрывания. Однако химическая природа и состав промежуточного слоя

практически не оказывает влияния на пористость и область коррозионной устойчивости.

В последнее время в литературе можно встретить также описание попыток моделирования и оптимизирования процессов электроосаждения сплавов, в том числе сплава никель-фосфор, используя современную вычислительную технику и расчёты по составам электролитов. Например, в работе [110] моделируется процесс соосаждения никеля и фосфора в электролите состава  $0,9 \text{ M NiSO}_4 + 0,15 \text{ M NiCl}_2 + 0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_3$  с учётом диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , а также рекомбинации протона с сульфат-ионом.

### 1.2.5 Применение сплава никель-фосфор

Согласно патентным исследованиям, сплав никель-фосфор представляет интерес во многих областях промышленности, таких как электроника (CN101343760, WO2009/115192) [95, 111], магнитные записывающие устройства (United States Patent 6,524,724; United States Patent 6,957,511) [112, 113], нефтяная и газовая промышленность (US 20130153432A1, CN201764253) [114, 115].

В настоящее время в качестве защиты от внутренней коррозии трубопроводов применяется пассивирование. При нормальных условиях эксплуатации через один год трубопровод подвергается точечной эрозии. В качестве альтернативы предложен способ покрытия внутренней стенки трубопровода слоем сплава Ni-P.

В патенте [114] раскрыт способ нанесения коррозионностойкого сплава никель-фосфор на трубы и стержни из электролита типа Уоттса (pH 1,0–3,0), содержащего фосфорноватистую кислоту.

Преимуществом описанного в патенте [115] метода, по мнению авторов, является простота предлагаемой конструкции трубопровода, которая состоит из основы и внутренней поверхности, покрытой сплавом никель-фосфор, обладающим хорошими антикоррозионными свойствами, высокой твёрдостью, износостойкостью и низкой стоимостью.

Еще один предложенный электролит осаждения сплава никель-фосфор содержит фосфорную кислоту и предназначен для покрытия микронанотехнологических корпусов [95].

Также канадской компанией Seagate Technology LLC запатентован способ электроосаждения сплава на основе никеля с фосфором и добавкой X с целью производства магнитных записывающих устройств [112]. И той же компанией разработан способ электромеханической полировки дисков (жёсткие диски для хранения информации) с осаждённым на них сплавом никель-фосфор [113].

Предложено использовать электроосаждённый или химически осаждённый сплав никель-фосфор в качестве промежуточного слоя между подложкой меди и покрытием золотом, которое часто используется в электронике (происходит потускнение золота, так как медь диффундирует и образует на поверхности оксиды) [111].

Реакция выделения водорода (РВВ) из водных растворов кислот и щелочей представляет собой один из наиболее важных технологических процессов, поскольку водород является одним из перспективных кандидатов на роль “топлива будущего” [116, 117]. Основной проблемой водородных топливных элементов является подбор эффективных и экономически выгодных катализаторов. Исторически в качестве материалов электрода использовались металлы платиновой группы. В последнее десятилетие им на смену приходят гораздо более дешёвые катализаторы, представляющие собой различные сплавы никеля с металлическими и неметаллическими компонентами [118, 119, 120, 121]. Среди таких материалов важное место занимают сплавы никеля с фосфором и серой, однако данные по их каталитической активности в реакции выделения водорода зачастую противоречивы. Так, например, в работах [122, 123] было показано, что электроосаждённые сплавы Ni-P значительно ускоряют выделение водорода. В работе [124] говорится, что Ni-S, Ni-B, Ni-P являются хорошими электрокатализаторами окисления водорода в щелочном электролите. Однако, для Ni-S было показано, что в ходе длительной эксплуатации происходит выщелачивание серы, что приводит к снижению активности катализатора. С

помощью калориметрического метода показано, что по своей стабильности электроосаждённые сплавы никеля с неметаллами располагаются в ряд  $Ni-P > Ni-B > Ni-S$ , то есть электроосаждённый сплав никель-фосфор имеет преимущества в сравнении с другими катализаторами на основе никеля.

В работе [125] исследовано влияние состава и структуры электроосаждённых никель-фосфорных покрытий на их каталитические свойства в реакции выделения водорода (РВВ). Установлено, что увеличение содержания неметаллического компонента в сплаве от 0,1 до 12,6 мас.% приводит к росту скорости РВВ, причем плёнки покрытий, осаждённых гальваностатическим способом, обладают более высокой активностью, чем полученные в потенциодинамическом режиме. Показано, что природа ускорения РВВ на сплавах в зависимости от состава различна: истинной каталитической активностью обладают лишь  $Ni-P$ -сплавы, содержащие до 6,5 мас.% неметалла, тогда как обогащённые фосфором покрытия увеличивают скорость реакции за счёт существенного развития их поверхности.

### 1.3 Выводы из обзора литературы

1. Введение фосфора в никелевое покрытие позволяет получать покрытия с полезными с практической точки зрения функциональными свойствами, такими как микротвёрдость, износостойкость и коррозионная стойкость.
2. Изучение механизма электроосаждения сплава никель-фосфор началось во вторую половину XX века и всё также вызывает интерес современных исследователей. Представлено несколько механизмов электроосаждения сплава никель-фосфор. Особое внимание уделено электровосстановлению ионов никеля в присутствии органических веществ, выполняющих роль буферизирующего вещества и лиганда. Изучены закономерности электроосаждения никеля из электролитов с аминокислотой.
3. Выполнен ряд работ по электроосаждению никеля и сплава никель-фосфор из электролитов с различными моно- и дикарбоновыми кислотами: уксусной, янтарной, глутаровой, малоновой. Показано их преимущество

перед электролитами типа Уоттса по буферизирующей способности. Определены физико-химические свойства полученных покрытий. Сведения об электроосаждении сплава никель-фосфор в присутствии аминокислоты в режиме стационарного электролиза отсутствуют.

4. В качестве фосфорсодержащего компонента используют фосфорноватистую или фосфористую кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты). Варьируя концентрации компонентов и условия электроосаждения можно формировать покрытия с заданными характеристиками.
5. В России широко используется способ химического осаждения сплава никель-фосфор, хотя имеет ряд недостатков: нестабильность рабочего раствора, сложность его корректировки, низкая скорость осаждения и высокая температура раствора. При этом электроосаждённый сплав никель-фосфор в некоторых случаях обладает преимуществами перед химически осаждённым сплавом. По данным патентного поиска можно сделать 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.

## 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Приготовление и анализ электролитов

#### 2.1.1 Приготовление электролитов и их составы [77]

Для электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор применяли электролиты, приготовленные на основе концентрата сульфата никеля. Навеску сульфата никеля растворяли в дистиллированной воде ( $\frac{3}{4}$  окончательного объёма раствора) при нагревании, доводили объём до 1 литра. Затем подвергали тщательной очистке: добавляли пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (37%) 1,5 мл/л для окисления солей железа и нагревали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Проводили вакуумную фильтрацию раствора с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена. На фильтре при этом оставался слабо-оранжевый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Концентрат кипятили до прекращения выделения пузырьков кислорода, после чего раствор ставили на проработку при  $i_k$  0,1–0,2 А/дм<sup>2</sup> из расчёта прохождения количества электричества  $Q$ , равного 10 А·ч/л. В качестве катода использовали гофрированный образец из никелевой фольги, в качестве анодов – никелевые пластины марки Н0. После проработки концентрат отфильтровывали и проводили анализ на содержание ионов никеля.

Сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит готовили смешением необходимых количеств концентрата сульфата никеля и соляной кислоты с добавлением навесок аминокислотной кислоты, гипофосфита натрия (для электролита осаждения сплава никель-фосфор), а также добавок сахарина и лаурилсульфата натрия (SLS) в колбе вместительностью 0,5л. Сахарин растворяли при нагревании. Затем объём раствора доводили до нужного значения (0,3 л). После чего измеряли рН. При необходимости рН электролита повышали углекислым никелем или понижали серной кислотой (1:4).

рН электролитов измеряли с помощью рН-метра-милливольтметра рН-410 ("Аквилон", Россия), состоящего из электронного дисплея, совмещённого стеклянного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Предел допускаемой абсолютной погрешности  $\pm 0,05$  ед. рН.

Основные используемые для приготовления электролита реактивы представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристика основных используемых реактивов

№	Реактив	Химическая формула	Квалификация	ГОСТ (ТУ)
1	Никель сернокислый 7-водный	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ч	4465-74
2	Кислота соляная	$\text{HCl}$	фиксанал	2642-002- 96994494-2008
3	Аминоуксусная кислота (глицин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	хч	5860-75
4	Натрий фосфорноватисто- кислый	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ч	200-76
5	Сахарин (натриевая соль)	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S}$	ч	2150-43
6	Лаурилсульфат натрия (SLS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	ч	(6-09-64-70)
7	Кислота серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	хч	4204-77
8	Никель углекислый основной	$\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	чда	4466-48
9	Кислота борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	хч	9656-75
10	Кислота азотная	$\text{HNO}_3$	хч	4461-77
11	Кислота соляная	$\text{HCl}$	хч	2118-77
12	Натрия гидроокись	$\text{NaOH}$	чда	4328-77
13	Калия гидроокись	$\text{KOH}$	чда	24363-80
14	Натрий фосфорнокислый 12-водный	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	ч	9337-79
15	Натрий хлористый	$\text{NaCl}$	хч	4233-77

Составы исследуемых электролитов для электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Составы исследуемых электролитов для электроосаждения сплава Ni-P (№1–6) и Ni (№7)

№ электролита	Компоненты электролита, М (г/л)						pH	t, °C	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>
	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	HCl	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	SLS	Сахарин			
1	0,5 (140)	0,1	0,2 (15)	0,05 (5,3)	(0,05)	(2)	2,0–3,0	50±1 <sup>0</sup> C	2–15
2	0,3–0,7 (85–200)	0,1	0,2 (15)	0,05 (5,3)	(0,05)	(2)			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

### 2.1.2 Расчёт ионного состава электролитов

При расчётах равновесных составов сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов исходили из того, что в растворах присутствуют следующие ионы, концентрации которых обозначены как:  $[H]^+$ ,  $[OH]^-$ ,  $[Ni]^{2+}$ ,  $[Cl]^-$ ,  $[Gly]^-$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ,  $[Na]^+$ ,  $[H_2PO_2]^-$  и их ассоциаты:  $[NiSO_4]^0$ ,  $[NiOH]^+$ ,  $[NiCl]^+$ ,  $[NiCl_2]^0$ ,  $[HSO_4]^-$ ,  $[HGly]^0$ ,  $[NiGly]^+$ ,  $[NiGly_2]^0$ ,  $[NiGly_3]^-$ ,  $[H_3PO_2]^0$ ,  $[NiH_2PO_2]^+$ , где  $Gly^-$  –  $NH_2CH_2COO^-$ .

Принималось, что константы образования комплексов не зависят от разбавления и равны:  $\beta[NiOH]^+=10^4$  [126,127];  $\beta[NiCl]^+=1,7$  [128];  $\beta[NiCl_2]^0=1,0$  [128];  $pK[HSO_4]^-=-3$  [129];  $[NiSO_4]^0 \beta=10$  [126];  $K_a[HGly]^0=4,3 \cdot 10^{-3}$  [130];  $pK[NiGly]^+=5,77$  [129];  $pK[NiGly_2]^0=10,57$  [129];  $pK[NiGly_3]^- =14,18$  [129];  $pK[H_3PO_2]^0 =1,1$  [129];  $K[NiH_2PO_2]^+=8,7 \cdot 10^{-2}$  [131]. Вычисления проводили на ЭВМ по задаваемым константам аналогично вычислениям, приведённым в [132].

### 2.1.3 Определение концентрации ионов никеля в концентрате [133]

Концентрацию ионов никеля определяли трилонометрическим титрованием с применением индикатора мурексида. Сущность метода заключалась в образовании комплексного соединения никеля с трилоном Б. Для приготовления индикатора мурексида, 0,1 г индикатора тщательно растирали с 30 г хлористого натрия. На титрование брали не более 0,1–0,2 г индикатора, приготовленного, как указано выше.

Пробу концентрата 5 мл переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Для титрования отбирали пробу  $V_n$  (5 мл) полученного раствора, приливали 30 мл дистиллированной воды, добавляли индикатор и 1-2 капли 25%-го раствора аммиака до появления ярко-жёлтой окраски. При интенсивном перемешивании раствор титровали 0,1 н раствором трилона Б до перехода окраски из жёлтой в фиолетовую. Перед достижением точки эквивалентности раствор дополнительно подщелачивали 10 мл 25%-го раствора аммиака. Расчёт содержания никеля проводили по следующей формуле:

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{V_{тр} \cdot N_{тр} \cdot V_k \cdot f}{V_p \cdot V_n}, \text{ (моль/л)},$$

где  $C_{Ni^{2+}}$  – концентрация ионов никеля в растворе, моль/л;

$V_{тр}$  – количество раствора трилона Б, пошедшего на титрование, л;

$N_{тр}$  – концентрация трилона Б ( $N_{тр}=0,1$  моль экв/л);

$V_k$  – объём мерной колбы, л;

$V_p$  – объём раствора никелирования, взятого на анализ, л;

$f$  – фактор эквивалентности (для никеля  $f=1/2$ );

$V_n$  – объём пробы, отобранной на титрование, л;

Проводили 3-4 параллельных опыта. Воспроизводимость составляла  $\pm 0,05\%$ .

#### 2.1.4 Определение концентраций гипофосфит- и фосфит-ионов в электролите

Определение концентраций гипофосфит- и фосфит-ионов проводили методом капиллярного электрофореза с помощью системы КЭФ «Капель 105М» («Люмэкс», Россия), оборудованной спектрофотометрическим детектором. В качестве основы методики использовали условия, указанные в работе [134].

Система капиллярного электрофореза перед каждым замером калибровалась буферным раствором следующего состава: 20 ммоль/л гидрофталата калия в смеси с 0,5 ммоль/л цетилметиламмоний бромидом при рН 4,2–7,0. Для построения градуировочных графиков в качестве стандартов использовались растворы фосфита и гипофосфита натрия, концентрация которых была предварительно установлена методом кислотно-основного титрования (0,1017М и 0,105М соответственно).

Для проведения анализа пробу электролита разбавляли в 10 раз: в пробирку прибора вносили 50 мкл раствора пробы электролита и 450 мкл дистиллированной воды.

Результатом анализа проб электролитов были электрофореграммы следующего вида:

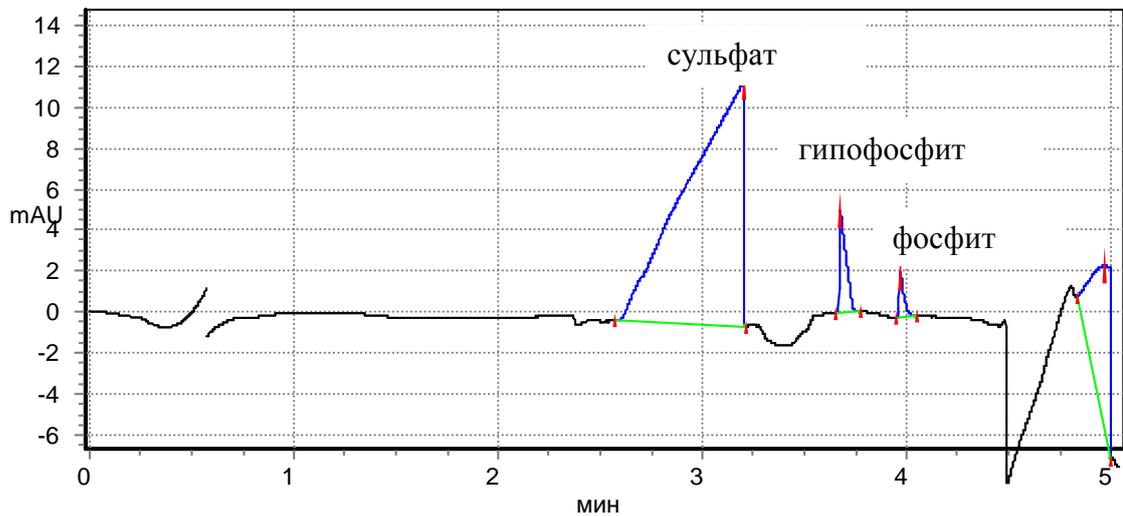


Рисунок 2.1. Общий вид электрофореграмм анализа проб электролита

По площади пика и времени его выхода с помощью калибровочных графиков определяют концентрацию гипофосфит- и фосфит-ионов в исследуемой пробе. Обработку ЭФГ проводили с помощью программного обеспечения «Эльфоран» (Люмэкс, Россия).

#### 2.1.5 Определение электрической проводимости электролитов

Электрическую проводимость электролитов измеряли с помощью прибора LF 41 (ГДР). Прибор калибровали по 0,1 н раствору KCl (фиксанал) с известным значением электрической проводимости, равной  $0,01288 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $25^{\circ}\text{C}$ . Величину электрической проводимости отсчитывали непосредственно по шкале прибора.

#### 2.1.6 Определение буферной ёмкости электролитов

Для оценки буферных свойств электролитов определяли их буферную ёмкость потенциометрическим титрованием с помощью рН-метра-милливольтметра рН-410 («Аквилон», Россия).

Снятие буферных кривых проводили при температуре  $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , при постоянном перемешивании магнитной мешалкой ММ 3М. Объём раствора составлял 100 мл. Раствор заливали в ячейку вместимостью 200 мл с

термостатирующей рубашкой. Нагрев осуществлялся с помощью термостата LT-TWC/11 («LABTEX»). Для титрования использовали 7н раствор КОН. После прибавления очередной порции раствора КОН (0,2 мл) раствор перемешивался в течение 2 минут, затем фиксировалось значение рН. Проводилось 2 параллельных опыта, сходимость составляет  $\pm 0,05$ рН.

Буферная ёмкость измеряется количеством кислоты или щёлочи (моль), добавление которого к 1л электролита изменяет его рН на единицу:

$$\beta = \frac{N \cdot V_{\text{щёл}}}{\Delta \text{рН} \cdot V} \cdot \left( \frac{\text{моль КОН}}{1 \text{ л электролита}} \right)$$

где:

N – концентрация раствора КОН, моль/л;

V – объём раствора электролита, взятый для титрования, л;

$V_{\text{щёл}}$  – объём раствора щёлочи, л;

$\Delta \text{рН}$  – абсолютная величина изменения рН электролита в результате добавления щёлочи.

### 2.1.7 Определение рассеивающей способности электролитов

Рассеивающая способность электролита по металлу оценивалась методом Херинга-Блюма. Электролиз проводили в прямоугольной ячейке (рисунок 2.2) с пазами для электродов (1).

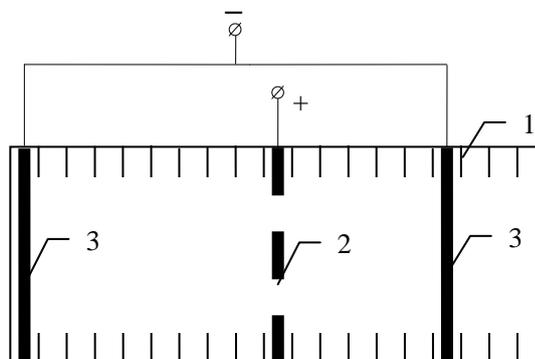


Рисунок 2.2. Схема электрохимической ячейки для определения рассеивающей способности по методу Херинга-Блюма

В центре ячейки находился перфорированный никелевый анод (2). Два одинаковых катода из никелевой фольги (3) устанавливали на разном удалении от анода (2). По разнице привеса на дальнем и ближнем катодах судили о рассеивающей способности по металлу. Также рассеивающую способность электролитов определяли по стандартной методике (ГОСТ 9.309–86) в щелевой ячейке Молера.

## 2.2 Подготовка к процессу электроосаждения

### 2.2.1 Подготовка поверхности катодов перед электроосаждением [135]

В качестве катодов для электроосаждения сплава никель-фосфор применяли медные, стальные и никелевые образцы, марок М-1, ст08кп ОМ и НП-2 соответственно.

Медные образцы имели форму прямоугольника размером 20×25 мм, толщина медного листа 0,16 мм. Рабочая площадь образцов составляла 0,1 дм<sup>2</sup>.

Стальные образцы имели толщину 0,5 мм и следующие размеры 30×70 мм, 30×50 мм и 20×25 мм. Сталь 08 кп имеет химический состав, в %: С – 0,05-0,11; Si – до 0,03; Mn – 0,25-0,5; Ni – до 0,25; S – до 0,04; F – до 0,035; Cr – до 0,1; Cu – до 0,25; As – до 0,08; Fe – ~98. Шероховатость определяли профилометром Mitutoyo Sutfest SJ-310 (MitutoyoCorp., Япония). При показателях  $R_a=0,480\text{мкм}$ ;  $R_z= 3,726\text{мкм}$  сталь применима для нанесения защитно-декоративных покрытий (класс 7в).

Перед нанесением покрытий проводили тщательную подготовку поверхности в соответствии с таблицей 2.3. После сушки образцы взвешивали на электронных весах марки Vibra «HTR-80CE» (Shinko, Япония).

Таблица 2.3. Последовательность операций при подготовке поверхности катодов

Образцы	№	Операция	Состав раствора		Температура, °С	Время, мин
			Компонент	Концентрация, г/л		
Медные	I.1	Протирка венской известью	CaO+MgO (10:1)	—		
	I.2	Промывка водой			18-25	1-2
	I.3	Травление	HNO <sub>3</sub>	конец	18-25	≤0,5

	I.4	Промывка водой			18-25	1-2
	I.5	Активирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	18-25	~1
	I.6	Промывка водой			18-25	1-2
	I.7	Сушка				10
Стальные	II.1a	Обезжиривание химическое	NaOH	10	60-80	5-20
			Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	25		
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25		
			Синтанол ДС-10	5		
	II.1б	Обезжиривание электрохимическое	NaOH	30	60-80	5 - катод, 1 - анод, <i>i</i> 10 А/дм <sup>2</sup>
			Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	30		
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30		
	II.1в	Протирка венской известью	CaO+MgO (10:1)			
	II.2	Промывка водой после операций а) и б) после операции в)			60 18-25	1-2
II.3	Промывка водой			18-25	1-2	
II.4	Травление химическое	HCl	200	18-25	3-10	
II.5	Промывка водой			18-25	1-2	
II.6	Активирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	18-25	0,5-1	
II.7	Промывка водой			18-25	1-2	
II.8	Сушка				10	
Никелевые	III.1	Обезжиривание	Как операции II.1 а, б, в			
	III.2	Травление	HNO <sub>3</sub>	конц	18-25	≤0,5
	III.3	Промывка водой			18-25	1-2
	III.4	Сушка				10

### 2.2.2 Расчёт времени электролиза и определение выхода по току металлов

Выход по току никеля и сплава никель-фосфор определяли гравиметрическим методом. Электролиз проводили в стеклянной цилиндрической ячейке с рубашкой, вместимостью 0,4 л, объём электролита составлял 0,3 л. Электролиз вели при постоянной температуре 50±1<sup>0</sup>С, поддерживаемой с помощью термостата марки «LABTEX» LT-TWC/11. В качестве анодов использовали пластины из металлургического никеля марки Н0, помещённые в

чехлы из полипропиленовой ткани во избежание загрязнения электролита анодным шламом. При проведении электролиза использовали источник постоянного тока типа Б5-48 ( $I$  до 10 А) или MASTECH DC POWER SUPPLY NY3010 ( $I$  до 40 А). В цепь включали амперметр типа М-104. Время опыта регистрировали с помощью секундомера марки «Агат». Выход по току определяли гравиметрическим методом.

Время электролиза для электроосаждения никеля рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{\delta_{Ni} \cdot \rho_{Ni} \cdot 60}{q_{Ni} \cdot i_k \cdot VT}, \text{ мин}$$

где  $\delta_{Ni}$  – толщина осаждаемого покрытия, мкм;

$\rho_{Ni}$  – плотность никеля, г/см<sup>3</sup>;

$q_{Ni}$  – электрохимический эквивалент никеля, г/(А·ч);

$i_k$  – катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>;

VT – выход по току никеля в долях, ед.

$q_{Ni} = 1,095$  г/(А·ч),  $q_{Ni} = 8,9$  г/см<sup>3</sup>.

Выход по току никеля рассчитывали по формуле:

$$VT = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} \cdot 100, \%$$

где  $m_{пр}$  – масса осаждённого никеля, рассчитанная по разнице масс образца-катода до и после электролиза, г;

$m_{теор}$  – масса осаждённого никеля, рассчитанная по формуле:

$$m_{теор} = i_k \cdot q_{Ni} \cdot S \cdot \tau$$

Время электролиза для электроосаждения сплава никель-фосфор рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{\delta_{спл} \cdot \rho_{спл} \cdot 60}{q_{спл} \cdot i_k \cdot VT}, \text{ мин}$$

где  $\delta_{спл}$  – толщина осаждаемого покрытия, мкм;

$\rho_{спл}$  – плотность сплава, г/см<sup>3</sup>;

$q_{спл}$  – электрохимический эквивалент сплава, г/(А·ч);

$i_k$  – катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>;

ВТ – выход по току сплава в долях, ед.

Электрохимический эквивалент сплава рассчитывают по формуле:

$$q_{\text{спл}} = \frac{q_{\text{Ni}} \cdot q_{\text{P}}}{(\% \text{Ni} \cdot q_{\text{P}} + \% \text{P} \cdot q_{\text{Ni}})}, \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})$$

где % Ni, % P – соответственно содержание никеля и фосфора в сплаве, мас.%;

$q_{\text{Ni}}$ ,  $q_{\text{P}}$  – электрохимические эквиваленты никеля и фосфора, г/(А·ч);

( $q_{\text{Ni}} = 1,095 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})$ ,  $q_{\text{P}} = 1,15 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})$ )

Плотность сплава никель-фосфор рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{спл}} = \frac{\rho_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{P}}}{(\% \text{Ni} \cdot \rho_{\text{P}} + \% \text{P} \cdot \rho_{\text{Ni}})}, \text{ г}/\text{см}^3$$

где  $\rho_{\text{Ni}}$ ,  $\rho_{\text{P}}$  – плотности никеля и фосфора, г/см<sup>3</sup>;

( $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_{\text{P}} = 1,8 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

После проведения электролиза образцы тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Проводится по два независимых опыта. Сходимость результатов составила  $\pm 2\%$ .

Выход по току сплава никель-фосфор рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \%$$

где  $m_{\text{пр}}$  – масса осаждённого сплава, рассчитанная по разнице масс образца-катода до и после электролиза, г;

$m_{\text{теор}}$  – масса осаждённого сплава, рассчитанная по формуле:

$$m_{\text{теор}} = i_{\text{к}} \cdot q_{\text{спл}} \cdot S \cdot \tau$$

### 2.2.3 Термообработка образцов со свежесажённым покрытием

Термическую обработку осадков никеля и сплава никель-фосфор проводили в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной среде, а также на оборудовании ИФХ и ЭХ в инертной атмосфере при температурах 200–600<sup>0</sup>С в течение 1ч. Образцы погружали в печь при комнатной температуре, шаг нагрева печи составлял 5<sup>0</sup>С/мин. После окончания времени термообработки образцы оставляли в печи для остывания до комнатной температуры.

## 2.3 Поляризационные измерения [77]

Суммарные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах с помощью потенциостата Р-30 «Elins». Исследования проводили в термостатируемой стеклянной ячейке объёмом 250 мл, подключенной к термостату марки LOIP LT-208, который поддерживал температуру  $50 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Снятие кривых проводили с помощью трехэлектродной системы. В стеклянный капилляр Луггина, конец которого подведён к рабочему электроду, помещали хлоридсеребряный электрод сравнения. Размер никелевого рабочего электрода марки НП-2 (99,63% – Ni, 0,31% – Cu, 0,042% – Co, 0,016% – Fe) всегда составлял  $0,1 \text{ дм}^2$ , нерабочую поверхность электрода изолировали жидким оргстеклом. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = +0,222 \text{ В}$ ), а затем пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

### 2.3.1 Исследование катодного процесса

#### 2.3.1.1 Получение суммарных катодных поляризационных кривых

Суммарные поляризационные кривые выделения сплава никель-фосфор и водорода, а также никеля и водорода из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов снимали в потенциодинамическом режиме при скорости наложения потенциала  $2 \text{ мВ/с}$  и температуре  $50 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Рабочий электрод являлся катодом, анодом служила никелевая пластина размером  $0,2 \times 0,15 \text{ дм}^2$ . Перед опытом катод активировали 10%-м раствором соляной кислоты в течение 30с и промывали дистиллированной водой.

Перед снятием поляризационных кривых на никелевый катод предварительно осаждали сплав никель-фосфор (или никель) из исследуемого электролита при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  толщиной 10 мкм с учётом реального выхода по току. По истечении времени осаждения покрытия заданной толщины ячейку отключали и выжидали, пока потенциал электрода со свежесосаждённым покрытием примет постоянное во времени значение в исследуемом электролите (в

течение около 10 мин). Затем выставляли заданные значения минимального и максимального потенциала в программе PS\_Pack и снимали катодную поляризационную кривую. В каждом из исследованных электролитов проводили 3 опыта до сходимости.

### 2.3.1.2 Получение парциальных катодных поляризационных кривых

В основе построения парциальных поляризационных кривых лежит принцип независимого протекания реакций, согласно которому скорость данной реакции не зависит от протекания в системе других реакций. Этот принцип справедлив, если реакции, протекающие параллельно, не изменяют существенно свойств среды, а для электрохимических реакций не изменяется существенно распределение потенциала в двойном слое.

Парциальные поляризационные кривые строили на основе суммарных кривых с учётом доли тока, идущей на выделение сплава никель-фосфор (или никеля), определённой из значений выхода по току сплава (или никеля) при значении потенциала, который соответствовал рассматриваемой катодной плотности тока.

Доля тока, идущая на выделение водорода, есть разница между суммарной плотностью тока и значением плотности тока, затраченной на выделение сплава (или никеля в электролите никелирования). Долю тока, затрачиваемую на выделение фосфора, определяли на основе полученных данных о содержании фосфора в сплаве.

Расчёт парциальных плотностей тока проводили по следующим формулам:

$$i_{\text{спл}} = i_{\text{к}} \cdot \text{ВТ}_{\text{спл}},$$

$$i_{\text{P}} = i_{\text{Ni-P}} \cdot w_{\text{P}},$$

$$i_{\text{Ni}} = i_{\text{Ni-P}} \cdot (1 - w_{\text{P}}),$$

$$i_{\text{H}_2} = i_{\text{к}} \cdot (1 - \text{ВТ}_{\text{спл}}),$$

где  $\text{ВТ}_{\text{спл}}$  и  $w_{\text{P}}$  выражены в долях единицы.

### 2.3.2 Исследование анодного процесса

Анодные поляризационные кривые снимали в сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитах осаждения сплава никель-фосфор при температуре  $50 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  в потенциодинамическом режиме при скорости наложения потенциала 2 мВ/с. Рабочий электрод – анод. Перед опытом образец активировали 10%-м раствором соляной кислоты в течение 30 с и промывали дистиллированной водой. В качестве катода применяли никелевую фольгу в виде кольца. Опыт проводили до сходимости 3 раза.

### 2.4 Определение химического и фазового состава сплава

#### 2.4.1 Определение содержания фосфора в сплаве фотометрическим методом [136]

Сплав Ni-P толщиной 10 мкм наносили на медный образец (20×25 мм). Полученный образец помещали в колбу и растворяли при нагревании и постоянном перемешивании в 30 мл  $\text{HNO}_3$ . Для полного окисления фосфора, содержащегося в сплаве, к пробе прибавляли 20 мл раствора перманганата калия. Выпавший осадок диоксида марганца растворяли, добавляя по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия, и кипятили 2–3 часа до полного улетучивания оксидов азота и  $\text{SO}_2$ . Полученный раствор переносили в мерную колбу на 0,5 л, доводили до метки дистиллированной водой и охлаждали до комнатной температуры.

Затем отбирали аликвоту 5 мл и переносили в мерную колбу на 100 мл. В эту же колбу, соблюдая строгую последовательность, добавляли 10 мл азотной кислоты, 10 мл раствора ванадата аммония, 10 мл раствора молибденовокислого аммония и доводили объём раствора до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивали и оставляли на 30 минут, по прошествии которых раствор становился ярко-желтым. Раствор сравнения готовили в мерной колбе на 100 мл из вышеперечисленных растворов, соблюдая ту же последовательность (при этом раствор не должен содержать соединения фосфора).

Реактивы, применяемые для анализа:

- Азотная кислота, 6 н  $\text{HNO}_3$ ;
- Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , 20 г/л;
- Сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 30 г/л;
- Аммоний молибденовокислый  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 50 г/л;
- Ванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (2,5 г ванадата аммония растворяют в 0,5 л горячей дистиллированной воды, раствор охлаждают, затем прибавляют 20 мл азотной кислоты и разбавляют водой до 1 л).

Измерения проводили на фотоколориметре «Экотест 2020». Ячейку тщательно промывали дистиллированной водой, сушили фильтровальной бумагой. Сначала в фотоколориметр вставляли ячейку с раствором сравнения, прибор фиксировал значение оптической плотности фона, затем в ячейку заливали исследуемый раствор и измеряли его значение. По измеренной величине оптической плотности с помощью градуировочного графика (рисунок 2.3) находили концентрацию фосфат-ионов.

Содержание фосфора в сплаве рассчитывали по формуле:

$$w_{\text{P}} = \frac{m_{\text{P}} \cdot V_{\text{K}} \cdot 100}{\Delta m \cdot V_{\text{П}}}, \text{ мас.}\%$$

где  $\Delta m$  – масса осадка сплава Ni-P, г;

$V_{\text{K}}$  – объём анализируемого раствора, из которого отбирается проба, л;

$m_{\text{P}}$  – количество фосфора в пробе по градуировочному графику, г;

$V_{\text{П}}$  – объём пробы, отобранной для анализа, л.

Для построения калибровочного графика использовали раствор, приготовленный из фиксанала буфера 6,86 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,025моль/л,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – 0,025моль/л), из него отбирали аликвоту 1мл и переносили в мерную колбу на 100мл. Полученный раствор имел концентрацию по фосфору 0,01мг/мл. Затем отбирали пробы с рассчитанным содержанием фосфора 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20 (мг) и измеряли оптическую плотность всех растворов. По полученным данным строили градуировочный график в координатах «оптическая плотность – количество фосфора».

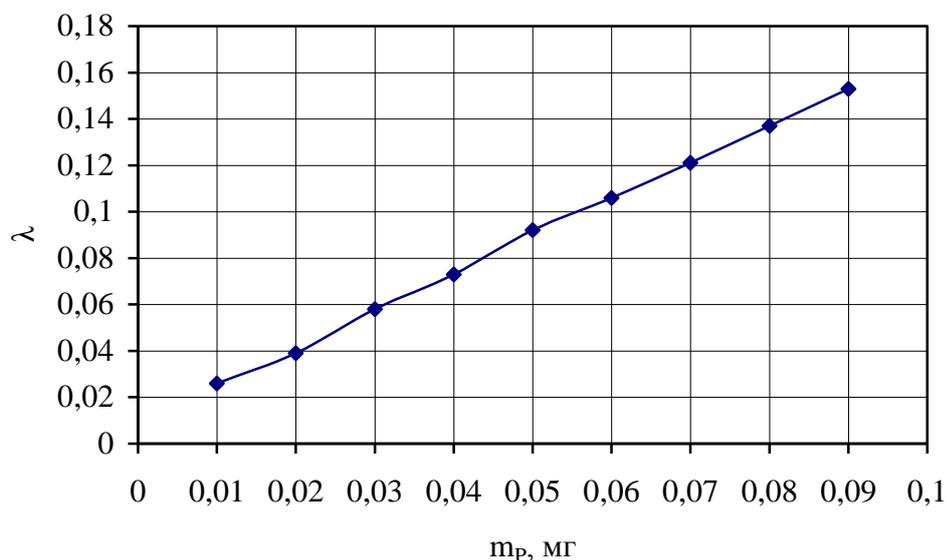


Рисунок 2.3. Калибровочный график зависимости оптической плотности  $\lambda$  от содержания фосфора в пробе ( $m_p$ , мг)

#### 2.4.2 Рентгенофазовый анализ<sup>1</sup>

Рентгенофазовый анализ сплавов Ni-P (толщина покрытия 24 мкм, основа-медь) проводили на дифрактометре STOE STADI P («STOE&Cie GmbH», Германия). Съёмку выполняли на медном излучении Cu K $\alpha$  с изогнутым германиевым монохроматором (Ge (111)) на первичном излучении, угловой интервал съёмки от 30 до 100°, в качестве детектора использовался линейный позиционно чувствительный детектор (PSD). Съёмка рентгенограмм производилась в геометрии «на рассеяние» при комнатной температуре.

Для сплавов, полученных после электроосаждения, определяли размеры кристаллитов по уширению рефлексов Ni (111) по методу Селякова–Шерера:

$$D = \lambda / \beta_{hkl}(2\Theta) \cos\Theta,$$

где:  $D$  – размер кристаллитов в направлении перпендикулярном плоскостям (hkl),  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\Theta$  – дифракционный угол (град.),  $\beta$  – ширина дифракционной линии на полувысоте (выраженная в радианах).

<sup>1</sup>Рентгенофазовый анализ выполнен в Центре коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Фазы компонентов сплава идентифицировали по международной рентгенометрической картотеке.

#### 2.4.3 Рентгенофлуоресцентный анализ<sup>2</sup>

Состав поверхностного слоя сплава никель-фосфор определяли методом РФЛА с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания), установленном на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Покрытия осаждали на медные образцы размером 15×15мм при плотности тока 2, 5, 7 А/дм<sup>2</sup>. После электролиза образцы тщательно промывали и очищали с применением ультразвука. РФЛА был выполнен с целью определения содержания элементов Ni, P, C, N, O, S в поверхностном слое электроосаждённого сплава.

#### 2.4.4 Определение водорода в покрытии методом вакуум-нагрева<sup>3</sup>

Степень наводороживания металлической основы и электроосаждённых осадков Ni-P была исследована термическим вакуумно-десорбционным методом. Схема установки представлена на рисунке 2.4. Сплав Ni-P толщиной 10 и 24 мкм осаждали на медные образцы размером 1×2,5см<sup>2</sup>.

Определение подвижного электрохимического водорода в металлической основе осуществляется по следующей схеме: медная основа вместе с покрытием Ni-P помещается в герметически закрытую систему (аналитический объём), из которого откачивается воздух до остаточного давления в 10<sup>-6</sup> мм.рт.ст.

---

<sup>2</sup> Измерения выполнены на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева.

<sup>3</sup> Измерения выполнены на оборудовании лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

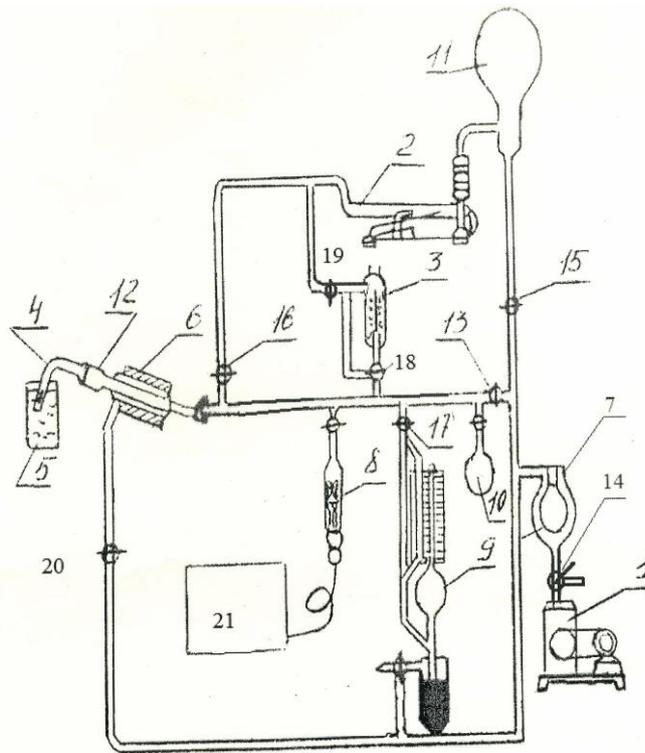


Рисунок 2.4. Схема установки для определения водорода в покрытии.

В аналитический объём входят отросток с образцом (4), стеклянная печь из кварцевого или молибденового или симакс стекла (12, 6), азотная ловушка для улавливания легковымораживающихся газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.) (7), лампа вакуумметра для предварительного определения вакуума (8), один, два или три манометра Мак-Леода, которые расположены параллельно друг другу и отличаются диапазоном измерений, для точного измерения вакуума в системе до и после нагрева образца (17), калибровочный объём (10), если это нужно, служащий для определения аналитического объёма установки, палладиевый фильтр для отделения водорода от выделившейся массы газов (3), а так же все трубопроводы между кранами (13) и (16), отделяющих аналитический объём от вакуумных насосов (1,2).

Во время откачки производится нагрев печи до температуры, которая позволяет полностью удалить электролитический водород, за 10–30 мин. С этой целью в печи устанавливается температура  $400^\circ\text{C}$ , которая, согласно многочисленным экспериментам, является оптимальной. С помощью манометра Мак-Леода измерялось давление водорода, выделившегося за это время.

## 2.5. Определение физико-механических свойств сплава

### 2.5.1. Измерение микротвёрдости сплава никель-фосфор

Сплав толщиной 24 мкм осаждали на образец из стали. Микротвёрдость по Виккерсу определяли до и после термообработки на микротвёрдомере «HVS-1000» («TIME Group Inc.», Китай) при нагрузке 50–100 г (0,49–0,98 Н) согласно ГОСТ 9450-76. На образце делали по 10 замеров диагоналей ромба, являющегося отпечатком алмазной пирамидки, при её действии на поверхность образца в течение 10с. Уколы проводили на однородном участке покрытия, без трещин и видимого отслаивания осадка. Максимальные и минимальные значения длины диагонали ромба в делениях шкалы микрометрического винта отбрасывали, а среднее значение из оставшихся замеров использовали для расчёта микротвёрдости:

$$H_{\square} = H_V \cdot 9,807 \cdot 10^{-3}, \text{ ГПа}$$

где  $H_{\square}$  – микротвёрдость по Виккерсу, ГПа;

$H_V$  – значение микротвёрдости на шкале прибора;

$9,807 \cdot 10^{-3}$  – коэффициент пересчёта единиц.

### 2.5.2 Морфология поверхности<sup>4</sup>

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фотографии поверхности сделаны на сканирующем (раствором) электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония).

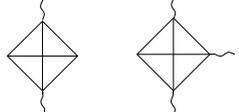
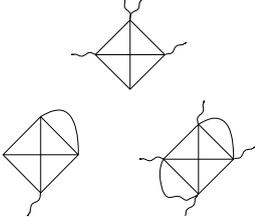
Покрyтия осаждали на медные образцы размером 15×15мм при плотности тока 2, 5, 7 А/дм<sup>2</sup>, толщина покрытия составляла 24 мкм. Изучение структуры поверхности сплава никель-фосфор проводили как до, так и после термообработки. Фотографии поверхности сделаны при увеличении в ×100, ×1000 и ×3000 раз.

<sup>4</sup> Измерения выполнены на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева.

## 2.5.3 Исследование микрохрупкости покрытий

Для оценки микрохрупкости, характеризующей способность твердых тел к хрупкому разрушению использовали метод вдавливания индентора Виккерса в образец [137, 138, 139] на приборе «HVS-1000» («TIME Group Inc.», Китай) при нагрузке 100г (0,98 Н). Определение микрохрупкости основано на создании микротрещин на поверхности исследуемого образца при вдавливании в него алмазной пирамидки Виккерса. Относительная шкала (таблица 2.4) позволяет дать балльную оценку микрохрупкости материала, исходя из характера расположения микротрещин относительно отпечатка алмазной пирамидки.

Таблица 2.4. Относительная шкала для оценки микрохрупкости покрытий

№ п/п	Описание отпечатка	Вид отпечатка алмазной пирамидки	Балл хрупкости
1	Отпечаток без видимых трещин и сколов		0
2	Одна небольшая трещина, отходящая от вершины отпечатка		1
3	Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка, в т.ч. отходящая от стороны отпечатка. Две трещины в смежных углах отпечатка.		2
4	Две трещины в противоположных углах отпечатка или три трещины в разных вершинах.		3
5	Больше трех трещин. Один или два скола у сторон отпечатка		4
6	Разрушение формы отпечатка: множественные сколы около отпечатка.		5

При условии действия постоянной нагрузки микрохрупкость будет тем выше, чем выше показатель хрупкости в баллах, найденный по относительной шкале. На поверхность исследуемого образца наносили не менее 10 отпечатков алмазной пирамидки, предварительно подобрав нагрузку, обеспечивающую четкий отпечаток пирамидки в сочетании с отдельными микротрещинками возле него. Внешний вид отпечатков оценивали через 10–15 с после снятия нагрузки.

Суммарный балл микрохрупкости определяли по формуле

$$Z_p = \sum_{i=0}^{i=5} i \cdot n_i$$

где  $n_i$  – относительное количество отпечатков, имеющих соответствующий балл хрупкости  $i$ ;  $Z_p$  – балл хрупкости.

#### 2.5.4 Исследование износостойкости покрытий

Износостойкость покрытий определяли методом сухого истирания на установке Taber Linear Abraser 5750 («TABER Industries», США) с использованием абразива CS-17 (крепкий, прочный, резина с абразивными частицами) при нагрузке 1100г. Покрытия толщиной 24 мкм осаждали на сталь 08кп ОМ (20×25 мм), исследование износостойкости проводили для свежесосаждённых покрытий и после термообработки. Для каждого образца проводили 5 опытов по 1000 циклов со скоростью 60 циклов/мин. Длина пути, пройденная за один цикл, составляла 12,7 мм. Перед каждым опытом абразив зачищали с помощью шлиф-полоски S-14. Первый опыт в расчётах не учитывали.

Испытания на абразивное изнашивание проводили на установке Табера с использованием в качестве абразива стержня Wearaser CS-17 (Ø ¼", резина с абразивными частицами оксида алюминия, жёсткое абразивное воздействие) со средней скоростью 60 циклов/мин, при нагрузке 10,8 Н, длине рабочего хода 12,7 мм, пути трения 12,7 м.

Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле:

$$W = \Delta m / \rho S L,$$

где  $\Delta m$  – потери массы образца, г;  $\rho$  – плотность сплава, г/см<sup>3</sup>;  $S$  – геометрическая площадь контакта, см<sup>2</sup>;  $L$  – путь трения, см.

Износостойкость измеряли как величину, обратную интенсивности изнашивания  $WR=(1/W)$ .

## 2.6 Коррозионные свойства покрытий

### 2.6.1 Собственная коррозионная стойкость покрытий

#### 2.6.1.1 Получение анодных поляризационных кривых [140]

Анодные поляризационные кривые снимали в 0,5М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 18–25<sup>0</sup>С в потенциодинамическом режиме при скорости наложения потенциала 10 мВ/с. Анодом служил никелевый образец с заранее нанесённым покрытием никеля или сплава никель-фосфор. Рабочая поверхность анода составляла 0,1 дм<sup>2</sup>, нерабочую поверхность изолировали жидким оргстеклом. Толщина покрытия Ni-P (или Ni) составляла 30 мкм. В качестве катода применяли платиновую проволоку. Опыт проводили не менее 3-х раз (до сходимости результатов).

#### 2.6.1.2 Определение потенциала и тока коррозии с помощью анодных и катодных поляризационных кривых [141]

Анодные и катодные поляризационные кривые снимали в 0,5М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 18–25<sup>0</sup>С в потенциодинамическом режиме при скорости наложения потенциала 2 мВ/с. Рабочим электродом служил образец с заранее нанесённым покрытием никеля или сплава никель-фосфор. В качестве противозэлектрода применяли платиновую проволоку. Опыт проводили не менее 3-х раз (до сходимости результатов).

Строили графики в тафелевских координатах ( $E - \lg i$ ), экстраполировали линейные участки анодных и катодных кривых и по их пересечению находили потенциал и ток коррозии.

### 2.6.1.3 Определение скорости коррозии гравиметрическим методом

На титановый образец размером 15×20 мм осаждали покрытие Ni-P толщиной 24 мкм из исследуемого электролита. Перед электроосаждением титановый образец погружали в раствор серной кислоты с концентрацией 820 г/л ( $t=18-25^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=30$  мин). При такой обработке на поверхности титана образуется пленка гидрида титана ( $\text{TiH}_4$ ), благодаря которой можно легко отделить пленку электрохимически осаждённого покрытия с помощью скальпеля от титановой основы.

Полученные плёнки сплава Ni-P опускали в растворы 1н кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Эксперимент проводили 24 часа. По убыли массы рассчитывали массовый показатель коррозии:

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где  $K_m^-$  – массовый показатель коррозии,  $\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$ ;

$\Delta m$  – изменение массы покрытия в ходе испытания, г;

$S$  – площадь плёнки-покрытия,  $\text{м}^2$ ;

$\tau$  – время проведения испытания, ч.

## 2.6.2 Определение защитной способности покрытий

### 2.6.2.1 Определение пористости покрытий [142]

Пористость покрытий толщиной 24 мкм, нанесенных на стальные образцы, определяли методом Уокера.

На поверхность образца накладывали фильтровальную бумагу, пропитанную реактивом ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  – 3г/л,  $\text{NaCl}$  – 20 г/л), таким образом, чтобы между поверхностью образца и фильтровальной бумагой не оставалось пузырьков воздуха. После выдержки в течение 5 минут, бумагу с отпечатками пор в виде точек или пятен снимали, промывали дистиллированной водой и просушивали на чистом стекле.

Следы пор обнаруживали визуально при дневном электрическом освещении (освещённость не менее 30 лк). Подсчитывали число точек синего цвета на бумаге с отпечатками пор в каждом квадрате и определяли среднее их число по формуле:

$$N_{\text{ср}}=N_{\text{общ}}/S,$$

где  $N_{\text{общ}}$  – общее число пор на контролируемой поверхности;  $S$  – площадь контролируемой поверхности,  $\text{см}^2$ .

#### 2.6.2.2 Определение токов коррозии в системе сталь – покрытие никель-фосфор [143, 144]

Метод исследования электрохимического поведения системы металл основы – металл покрытия применяли при условии, что металл покрытия является «катодным» покрытием. Метод позволяет построить поляризационные диаграммы коррозии на основе суммарных поляризационных кривых для системы однослойное металлическое покрытие – защищаемый металл. Определенная таким образом контактная плотность тока характеризует защитную способность покрытия и одновременно является показателем пористости покрытия.

Методика состоит из двух этапов.

*Определение потенциалов стали (основа) и металла покрытия, а также потенциалов образцов из стали с нанесёнными покрытиями различной толщины.*

Исследуемые образцы закрепляли в клемме и помещали в ёмкость, 0,1 н раствор NaCl (4л). Измерение потенциала образца относительно хлоридсеребряного электрода сравнения проводили компенсационным методом, используя катодный вольтметр В7-40/5. Потенциал металла измеряли в момент погружения, а затем через каждые 20 мин в течение первого часа и через 30 мин в последующее время до установления стационарного значения потенциала. Время опыта 6 часов. Одновременно опыт проводили с 12 металлическими образцами, используя для этого многопозиционный переключатель.

*Снятие катодной поляризационной кривой*

Катодные поляризационные кривые снимали в 0,1 н раствором NaCl при температуре 18-25<sup>0</sup>С в гальваностатическом режиме. Рабочим электродом служил

образец площадью  $0,1 \text{ дм}^2$  с заранее нанесённым покрытием никеля или сплава никель-фосфор. В качестве анода применяли платиновую проволоку. После установления стационарного потенциала снимали гальваностатическую катодную поляризационную кривую восстановления кислорода. Вначале устанавливали ток  $2,5 \text{ мкА}$ . Через 3 мин измеряли потенциал образца. Последовательно увеличивали ток в цепи с шагом  $2,5 \text{ мкА}$  до  $25 \text{ мкА}$ , проводя замеры устанавливающегося значения потенциала для каждой величины тока. Замеры проводили до  $50 \text{ мкА/см}^2$ .

На одном графике строили зависимости потенциалов металлов и систем металл основы – металл покрытия от времени  $E - \tau$ . Определяли стационарные значения потенциалов металлов и систем металл основы – металл покрытия и откладывали полученные значения на катодную поляризационную кривую восстановления кислорода в координатах  $E - i_k$  для нахождения  $i_{\text{конт}}$ . На основании полученных результатов делали выводы о защитных свойствах и пористости гальванического покрытия.

## 2.7. Исследование стабильности электролита

Стабильность сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита осаждения сплава никель-фосфор проверяли путём проведения длительного электролиза электролита № 1. Электролиз проводили в термостатируемой ванне вместимостью 2 л при температуре  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  при катодной плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$ . Через электролит объёмом 1,5 л пропускали  $70 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$  электричества. Каждые  $10 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$  проводили измерения рН, электропроводимости раствора, концентраций никеля, гипофосфит- и фосфит- ионов по методикам, описанным в пунктах 2.1.3–2.1.5. Затем отбирали пробу 300 мл и переносили её в термостатированную ячейку вместимостью 400 мл для определения выхода по току, состава сплава и микротвёрдости покрытий. После чего электролит возвращали в ванну на 4 л.

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## 3.1 Физико-химические свойства сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов осаднения сплава никель-фосфор

## 3.1.1 Ионный состав электролитов

Сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит является сложным комплексным электролитом. Аминокислотная кислота в электролитах выполняет роль буферизирующего, комплексообразующего и поверхностно-активного вещества. Электролиты, содержащие в своем составе глицин, вызывают все возрастающий интерес исследователей. Некоторые преимущества таких электролитов связаны именно с особенностями поведения глицина в водных растворах и на границе проводник первого рода – раствор [96].

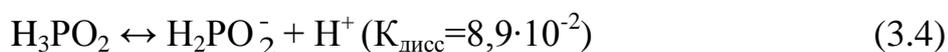
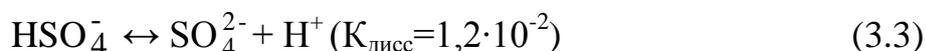
Важная особенность глицина состоит в том, что в водных растворах он образует биполярный ион (цвиттер-ион) за счёт миграции протона карбоксильной группы к аминогруппе. При  $\text{pH}=6,0$  аминокислотная кислота превращается в биполярный ион  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  за счет переноса протона к атому азота. В кислом растворе ( $\text{pH}<7$ ) такой ион становится основанием, акцептором протонов ( $\text{pK}=2,35$ ):



В щелочной среде ( $\text{pH}>7$ ) биполярный ион оказывается кислотой, выделяя протон ( $\text{pK}=9,88$ ):



Также в растворе присутствуют другие компоненты, играющие роль буфера –  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  (последний в электролите с гипофосфитом натрия):



Данные вычислений равновесных составов свежеприготовленных электролитов никелирования и осаднения сплава никель-фосфор представлены в

таблице 3.1. 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  $\text{Ni}^{2+}$  и положительно заряженных комплексов  $[\text{NiGly}]^+$ ,  $[\text{NiCl}]^+$ ,  $[\text{NiOH}]^+$ . Кроме того высока суммарная доля нейтральных комплексов никеля  $[\text{NiSO}_4]^0$ ,  $[\text{NiGly}_2]^0$ ,  $[\text{NiCl}_2]^0$ . В электролитах для осаждения сплава образуется ещё дополнительный положительно заряженный комплекс никеля с гипофосфит-ионом  $[\text{NiH}_2\text{PO}_2]^+$ .

Обработка результатов расчёта ионного состава электролитов (таблица 3.1) представлена в виде гистограмм на рисунках 3.1 и 3.2. При введении в электролит никелирования ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{M}$ ;  $\text{HCl} - 0,1\text{M}$ ;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - 0,2\text{M}$ ) гипофосфита натрия ( $0,05 \text{ M}$ ) доля положительно заряженных комплексов возрастает от 36,7 до 40,9 мол.% в результате образования комплексов никеля с гипофосфит-ионом (рисунок 3.1). При этом доля свободных катионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$  снижается на 3,5 мол.%, а нейтральных комплексов на 0,7 мол.%. Доля отрицательно заряженных комплексов  $[\text{NiGly}_3]^-$  в электролитах очень мала ( $<0,1$  мол.%).

В электролитах с концентрацией глицина  $\geq 0,2\text{M}$  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  $0,1\text{M}$  до  $0,3\text{M}$ . При этом доля комплекса  $[\text{NiGly}]^+$  возрастает от 17,8 до 42,8 мол.% (рисунок 3.2). Доля нейтральных комплексов и свободных катионов никеля снижается (рисунок 3.1).

На основании полученных данных можно предположить, что в сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитах присутствует дополнительный способ миграции по катионным комплексам никеля, который повышает скорость доставки никельсодержащих частиц к поверхности катода. Таким образом, в электролитах с аминокислотой следует ожидать дополнительный вклад

миграции в процесс массопереноса и, как следствие, реализацию наиболее высоких скоростей осаждения сплава Ni-P [145].

В работе [146] методом электронной спектроскопии показано, что в объёме раствора при pH 2,0 глицин содержится в основном в виде  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ , образование же комплексных частиц возможно только в слабокислых электролитах.

Однако в работах [147, 148] установлено, что процесс комплексообразования акваионов  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  с аминокислотой при условии недостатка последней протекает не в объёме электролита, а непосредственно в адсорбционном слое на поверхности электрода. Это является причиной ускорения процесса переноса заряда, который протекает по мостиковому механизму.

Таблица 3.1. Ионный состав электролитов никелирования и осаждения сплава никель-фосфор

Компонент	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 0,5M; HCl – 0,1M; NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH – 0,2M	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 0,5M; HCl – 0,1M; NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O – 0,05 M с различной концентрацией NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH, M			Константа	t, °C	Лит. источник
		0,1	0,2	0,3			
		Концентрация, M					
[H] <sup>+</sup>	3,46·10 <sup>-2</sup>	1,73·10 <sup>-2</sup>	3,13·10 <sup>-2</sup>	5,31·10 <sup>-2</sup>			
[OH] <sup>-</sup>	1,55·10 <sup>-12</sup>	3,11·10 <sup>-12</sup>	1,71·10 <sup>-12</sup>	1,01·10 <sup>-12</sup>			
[Ni] <sup>2+</sup>	1,55·10 <sup>-1</sup>	1,58·10 <sup>-1</sup>	1,37·10 <sup>-1</sup>	1,16·10 <sup>-1</sup>			
[Cl] <sup>-</sup>	7,77·10 <sup>-2</sup>	7,74·10 <sup>-2</sup>	7,97·10 <sup>-2</sup>	8,22·10 <sup>-2</sup>			
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	9,21·10 <sup>-2</sup>	1,25·10 <sup>-1</sup>	1,00·10 <sup>-1</sup>	7,61·10 <sup>-2</sup>			
[Gly] <sup>-</sup>	1,79·10 <sup>-6</sup>	9,61·10 <sup>-7</sup>	1,98·10 <sup>-6</sup>	3,13·10 <sup>-6</sup>			
[Na] <sup>+</sup>	–	5,00·10 <sup>-2</sup>	5,00·10 <sup>-2</sup>	5,00·10 <sup>-2</sup>			
[H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	–	1,65·10 <sup>-2</sup>	1,69·10 <sup>-2</sup>	1,67·10 <sup>-2</sup>			
[NiOH] <sup>+</sup>	2,40·10 <sup>-9</sup>	4,90·10 <sup>-9</sup>	2,34·10 <sup>-9</sup>	1,17·10 <sup>-9</sup>	β = 10 <sup>4</sup>		[149, 150]
[NiCl] <sup>+</sup>	2,04·10 <sup>-2</sup>	2,07·10 <sup>-2</sup>	1,85·10 <sup>-2</sup>	1,62·10 <sup>-2</sup>	β = 1,7		[151]
[NiCl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	9,34·10 <sup>-4</sup>	9,44·10 <sup>-4</sup>	8,70·10 <sup>-4</sup>	7,84·10 <sup>-4</sup>	β = 1,0		[151]
[HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	2,65·10 <sup>-1</sup>	1,79·10 <sup>-1</sup>	2,62·10 <sup>-1</sup>	3,36·10 <sup>-1</sup>	pK = -3	25	[152]
[NiSO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	1,43·10 <sup>-1</sup>	1,96·10 <sup>-1</sup>	1,38·10 <sup>-1</sup>	8,82·10 <sup>-2</sup>	β = 10		[150]
[HGly] <sup>0</sup>	1,29·10 <sup>-5</sup>	3,47·10 <sup>-6</sup>	1,30·10 <sup>-5</sup>	3,47·10 <sup>-5</sup>	K <sub>a</sub> = 4,3·10 <sup>-3</sup>	20	[152]
[NiGly] <sup>+</sup>	1,63·10 <sup>-1</sup>	8,91·10 <sup>-2</sup>	1,60·10 <sup>-1</sup>	2,14·10 <sup>-1</sup>	pK = 5,77	20	[153]
[NiGly <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	1,84·10 <sup>-2</sup>	5,40·10 <sup>-3</sup>	1,99·10 <sup>-2</sup>	4,23·10 <sup>-2</sup>	pK = 10,57	20	[153]
[NiGly <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1,34·10 <sup>-4</sup>	2,11·10 <sup>-5</sup>	1,61·10 <sup>-4</sup>	5,39·10 <sup>-4</sup>	pK = 14,18	20	[153]
[H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	–	3,59·10 <sup>-3</sup>	6,65·10 <sup>-3</sup>	1,11·10 <sup>-2</sup>	pK = 1,1	25	[153]
[NiH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	–	2,99·10 <sup>-2</sup>	2,65·10 <sup>-2</sup>	2,22·10 <sup>-2</sup>	K = 0,087		[154]
pH <sub>расч</sub>	1,46	1,76	1,51	1,28			

В процессе электролиза состав раствора может значительно изменяться. В электролитах осаждения сплава никель-фосфор в результате химических и электрохимических реакций происходит расход гипофосфита натрия. Также в результате окисления гипофосфит-ионов происходит постепенное накопление фосфитов и выпадение их в осадок при достижении предела растворимости. Фосфиты также образуют комплексы с никелем  $[\text{NiHPO}_3]^0$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]^-$ ,  $[\text{NiH}_2\text{PO}_3]^+$  (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Ионный состав электролитов осаждения сплава никель-фосфор при прохождении  $Q$ , А ч/л

Компонент	20 А·ч/л	Константа	Литературный источник
$[\text{H}]^+$	$2,10 \cdot 10^{-2}$		
$[\text{OH}]^-$	$2,54 \cdot 10^{-12}$		
$[\text{Ni}]^{2+}$	$1,42 \cdot 10^{-1}$		
$[\text{Cl}]^-$	$7,92 \cdot 10^{-2}$		
$[\text{SO}_4]^{2-}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$		
$[\text{Gly}]^-$	$1,92 \cdot 10^{-6}$		
$[\text{Na}]^+$	$5,00 \cdot 10^{-2}$		
$[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$	$3,15 \cdot 10^{-3}$		
$[\text{HPO}_3]^{2-}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$		
$[\text{NiOH}]^+$	$3,60 \cdot 10^{-9}$	$\beta = 10^4$	[149, 150]
$[\text{NiCl}]^+$	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$\beta = 1,7$	[151]
$[\text{NiCl}_2]^0$	$8,88 \cdot 10^{-4}$	$\beta = 1,0$	[151]
$[\text{HSO}_4]^-$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	$\text{pK} = -3$	[152]
$[\text{NiSO}_4]^0$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$\beta = 10$	[150]
$[\text{HGly}]^0$	$8,45 \cdot 10^{-6}$	$K_a = 4,3 \cdot 10^{-3}$	[152]
$[\text{NiGly}]^+$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$\text{pK} = 5,77$	[153]
$[\text{NiGly}_2]^0$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$\text{pK} = 10,57$	[153]
$[\text{NiGly}_3]^-$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$\text{pK} = 14,18$	[153]
$[\text{H}_3\text{PO}_2]^0$	$8,32 \cdot 10^{-4}$	$\text{pK} = 1,1$	[153]
$[\text{H}_2\text{PO}_3]^-$	$6,51 \cdot 10^{-3}$	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-7}$	[155]
$[\text{H}_3\text{PO}_3]^0$	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$K_2 = 8,0 \cdot 10^{-3}$	[155]
$[\text{NiH}_2\text{PO}_2]^+$	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$K_{\text{обп}} = 0,087$	[154]
$[\text{NiH}_2\text{PO}_3]^+$	$4,73 \cdot 10^{-9}$	$K_{\text{обп}} = 2,82 \cdot 10$	[150]
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]^-$	$2,47 \cdot 10^{-27}$	$K_{\text{обп}} = 10,8 - 11,5$	[156]
$[\text{NiHPO}_3]^0$	$3,18 \cdot 10^{-5}$	$K_{\text{уст}} = 3,98 \cdot 10^3$	[156]

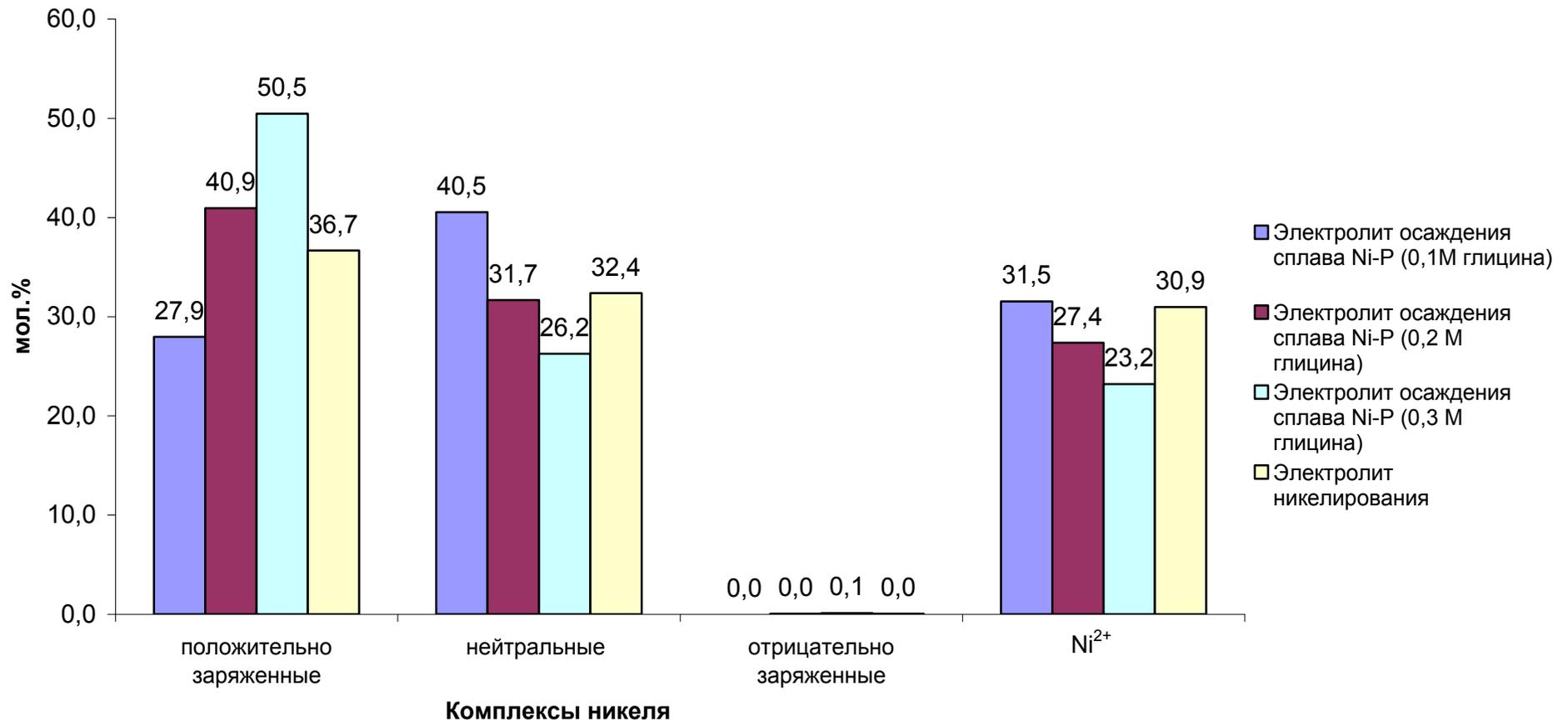


Рисунок 3.1. Суммарные молярные доли комплексов никеля. Состав электролита никелирования  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{M}$ ;  $\text{HCl} - 0,1\text{M}$ ;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - 0,2\text{M}$ . Состав электролита осаждения сплава никель-фосфор:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{M}$ ;  $\text{HCl} - 0,1\text{M}$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ M}$  с различной концентрацией  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , M

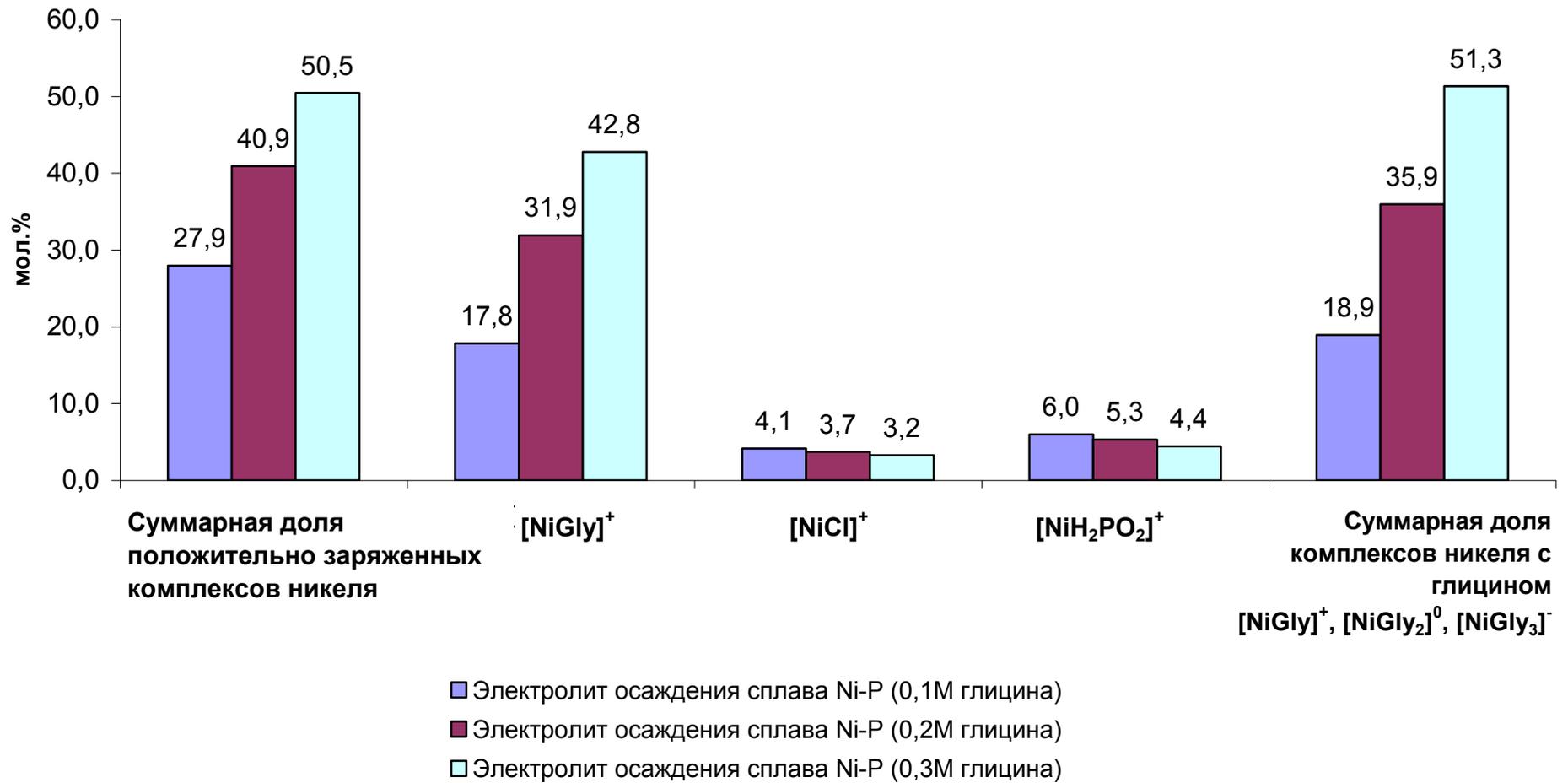


Рисунок 3.2 Суммарные и парциальные мольные доли положительно заряженных комплексов никеля и суммарная доля комплексов никеля с глицинат-ионом в электролитах осаждения сплава никель-фосфор:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5М;  $\text{HCl}$  – 0,1М;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,05 М с различной концентрацией  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , М

### 3.1.2. Буферные свойства сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов

Одним из основных факторов, определяющих скорость осаждения сплава никель-фосфор, является способность электролита сопротивляться изменению pH при изменении концентрации ионов гидроксония. При электролизе из-за совместного выделения металла и водорода pH раствора электролита возрастает как в объёме электролита, так и в особенности в прикатодном слое. Образующиеся при этом гидроксиды и основные соли никеля включаются в катодное покрытие и ухудшают его качество. Для предотвращения гидроксидообразования никеля при электролизе применяют буферирующие добавки, обеспечивающие стабильность раствора при  $\text{pH}_S$ , меньших величины pH гидроксидообразования.

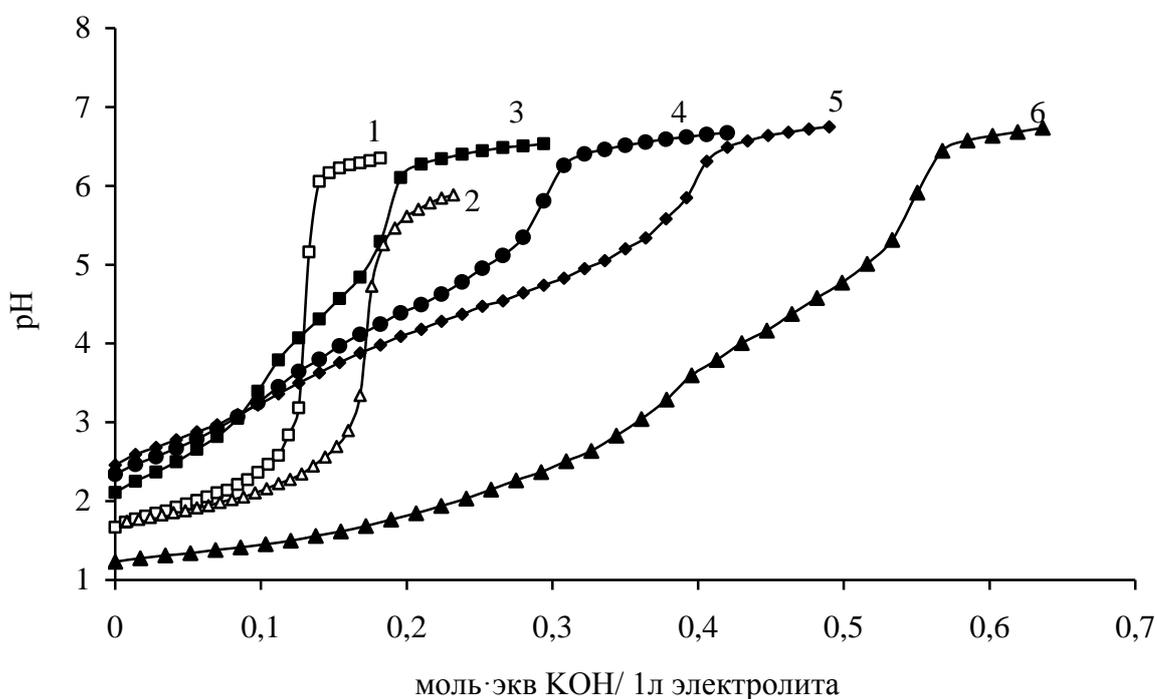


Рисунок 3.3. Буферные кривые электролитов осаждения сплава никель-фосфор состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5 М,  $\text{HCl}$  – 0,1 М,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,05 М с различной концентрацией аминокислотной кислоты, М: 0 (кр.1); 0,1 (кр.3); 0,2 (кр.4); 0,3 (кр.5). Электролит с борной кислотой – кр.2.  $\text{pH}_0$  приготовления электролитов 1,7–2,5; кр.6 – электролит, подкисленный 1:4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 1,2

На рисунке 3.3 приведена зависимость буферных свойств электролита осаждения сплава Ni-P от концентрации аминокислоты. Буферные свойства улучшаются по мере увеличения концентрации аминокислоты (кр. 3–5, рисунок 3.3). Буферная ёмкость электролитов определяется главным образом содержанием в них свободной аминокислоты. Наибольшая буферная ёмкость у электролита с максимальным содержанием аминокислоты 0,3 М (таблица 3.3). Это подтверждается данными равновесно состава (таблица 3.1). Можно отметить, что рост буферной ёмкости не пропорционален увеличению концентрации буферирующей добавки. В отсутствие аминокислоты (рисунок 3.3, кр.1) буферные свойства электролита незначительны и буферная ёмкость в несколько раз меньше, за исключением интервала pH 2,0 – 3,0. Последнее вероятно, объясняется тем, что в растворе также присутствуют другие компоненты, играющие роль буферирующих веществ –  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  (реакции 3.3, 3.4), которые согласно их константам диссоциации должны проявлять свои буферные свойства в интервале pH 1–3.

Таблица 3.3. Буферная ёмкость и pH гидроксидообразования в электролитах осаждения сплава никель-фосфор ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5 М,  $\text{HCl}$  – 0,1 М,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,05 М) с различной концентрацией аминокислоты

Концентрация аминокислоты, М	pH <sub>0</sub>	pH <sub>Г.о.</sub>	Буферная ёмкость β в различных интервалах pH, моль/л				
			2,0–3,0	2,5–3,5	3,0–4,0	3,5–4,5	4,0–5,0
0	1,67	6,1	0,07	0,02	0,005	0,004	0,004
0,1	2,11	6,3	—	0,06	0,041	0,048	0,051
0,2	2,34	6,4	—	0,095	0,079	0,097	0,099
0,2	1,23*	6,7	0,128	0,081	0,071	0,143	0,084
0,3	2,46	6,5	—	—	0,111	0,132	0,146
С $\text{H}_3\text{BO}_3(0,5\text{M})$	1,71	5,4	0,088	0,029	0,007	0,005	0,008

\* pH электролита понижали разбавленной серной кислотой 1:4

Введение аминокислотной кислоты в электролит приводит к повышению значения рН гидроксиобразования от 6,1 (без аминокислотной кислоты) до 6,5 при её концентрации 0,3 М (таблица 3.2). Повышение  $pH_{Г.О.}$  никеля вероятно обусловлено образованием комплексов никеля с аминокислотной кислотой (таблица 3.1, рисунок 3.1). В электролите же с борной кислотой рН гидроксиобразования составляет 5,4 ед. рН.

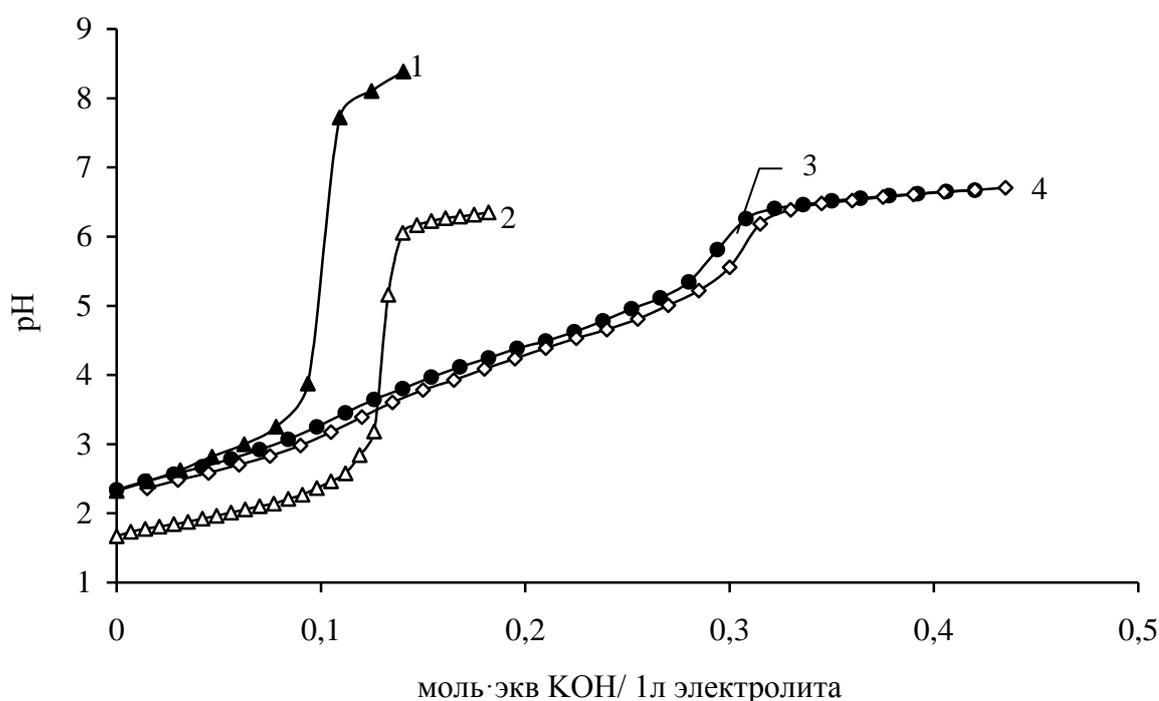


Рисунок 3.4. Буферные кривые растворов: 0,2М аминокислотной кислоты (кр.1); сульфата никеля 0,5М; гипофосфита натрия 0,05М и соляной кислоты 0,1М (кр.2); никелирования (электролит №7) (кр.3); осаждения сплава никель-фосфор (электролит №1) (кр.4)

С целью определения влияния отдельных компонентов раствора электроосаждения сплава никель-фосфор на его буферные свойства были проведены дополнительные опыты (рисунок 3.4). Водный раствор аминокислотной кислоты проявляет свои максимальные буферные свойства при рН 2–3 и далее при  $pH \geq 8$  (рисунок 3.4, кр.1). В растворе соли сульфата никеля, хлорид- и гипофосфит- ионов высокие буферные свойства электролита проявляются только в интервале рН 1,5–2,5 (кр.2). Буферные свойства электролита никелирования с

аминоуксусной кислотой остаются стабильно высокими вплоть до pH 5 (кр.3). Гипофосфит натрия не влияет на ход буферной кривой (рисунок 3.4, кр.3 и 4), т.е. введение гипофосфита натрия практически не изменяет буферную ёмкость электролитов.

### 3.2. Влияние состава электролита и режима электролиза на физико-химические свойства покрытий сплава никель-фосфор

#### 3.2.1 Качество никель-фосфорных покрытий

Качество покрытий по внешнему виду определяли визуально (таблица 3.4) и с помощью микроскопа «HVS-100» при увеличении  $\times 400$ . Также были получены фотографии покрытия с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении  $\times 1000$  (таблица 3.5).

Основными параметрами при рассмотрении были блеск и наличие питтинга на образцах. Из всех электролитов осаждения сплава Ni-P в основном были получены гладкие, блестящие покрытия в некоторых случаях с мелким питтингом. Для снижения питтингообразования в электролит вводили 0,05–0,1 г/л лаурилсульфата натрия.

Однако на всех образцах, осаждённых при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  из электролитов с органическими добавками, появляются матовые разводы, что предположительно, является влиянием органической добавки лаурилсульфатата натрия, так как в её отсутствие такого эффекта не наблюдается.

При повышении плотности тока появляются «дорожки» – следы от выделения водорода и единичный питтинг. Уменьшение содержания гипофосфита натрия до 0,025 М приводит к снижению блеска. При перемешивании мешалкой или барботаже осаждённое покрытие получается равномерное, блестящее. Основные качества покрытий сплавом никель-фосфор отображены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Качество никель-фосфорных покрытий (основа – медь) (визуально)

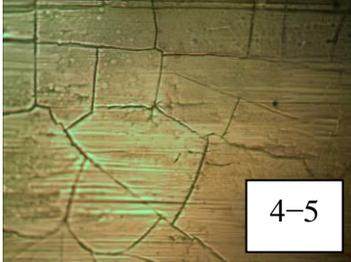
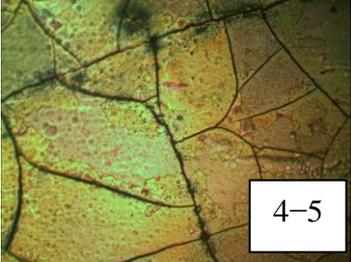
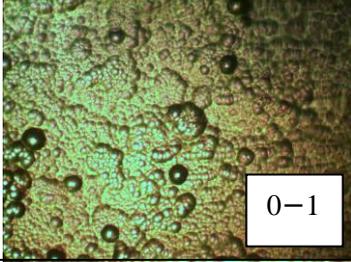
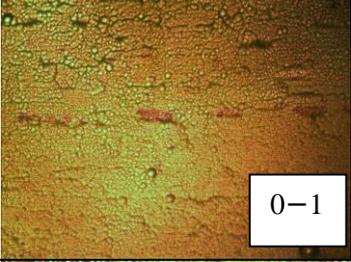
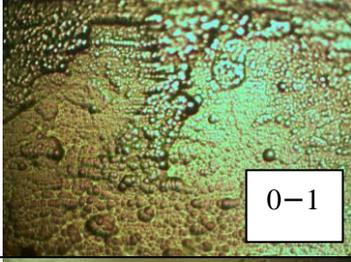
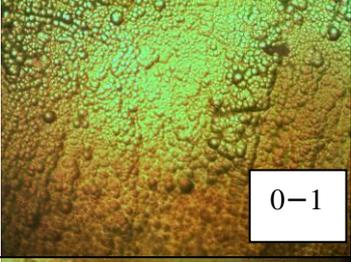
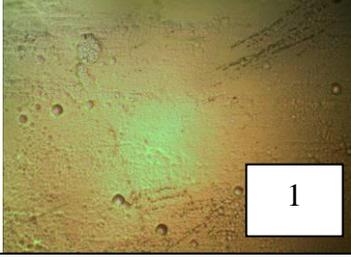
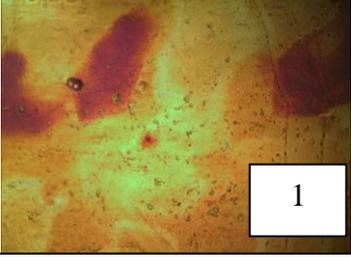
$i_k$ , A/дм <sup>2</sup>	Номер электролита									
	1	2	2	3	3	4	4	5	6	7
	Ni <sup>2+</sup> 0,5M	Ni <sup>2+</sup> 0,3M	Ni <sup>2+</sup> 0,7M	СГ 0,05M	СГ 0,2M	АУК 0,1M	АУК 0,3M	ГФ 0,025– 0,2M		
2										
5										
7										
10										
12										
15										
18										

	– Покрытия хорошего качества
	– Удовлетворительные покрытия (единичный питтинг)
	– Неудовлетворительные покрытия (растрескивание, отслаивание от основы, интенсивный питтинг)
	– В данных условиях электроосаждение не проводилось

Изначально покрытия сплавом никель-фосфор осаждали на стальную фольгу, однако, покрытие имело плохое сцепление с основой, растрескивалось и отслаивалось, предположительно, из-за высоких внутренних напряжений. Для снятия внутренних напряжений в электролиты вводили добавку сахарина. На сталь марки 08кп ОМ покрытие никель-фосфор осаждали из электролитов и без органических добавок.

Покрытия сплавом никель-фосфор при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> трещиноватые, как до, так и после термообработки. После термообработки трещины становятся ярковыраженными. При увеличении плотности тока до 5 А/дм<sup>2</sup> трещины пропадают, покрытие шероховатое. С дальнейшим увеличением плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup> шероховатость поверхности снижается.

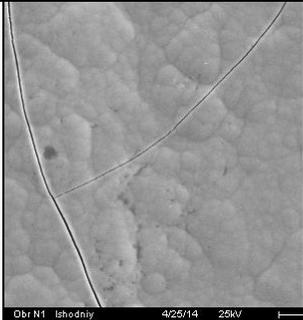
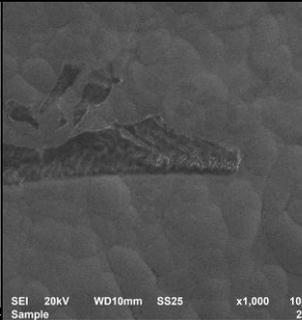
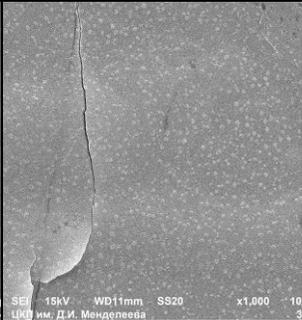
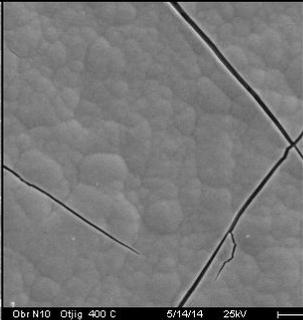
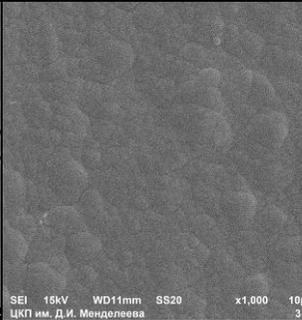
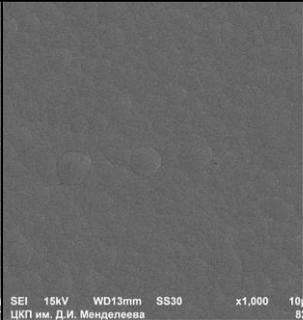
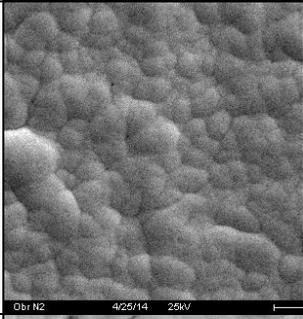
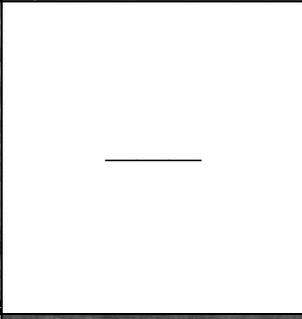
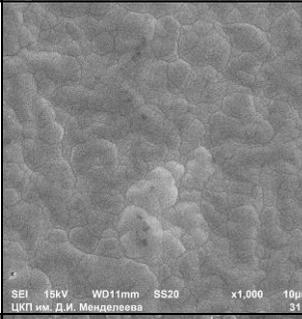
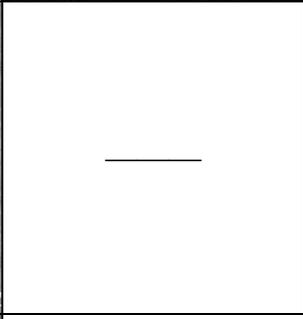
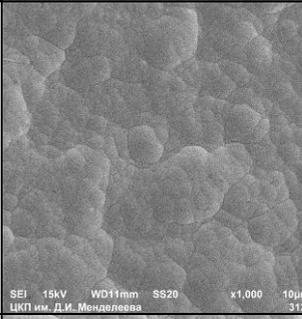
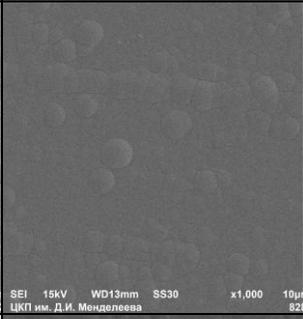
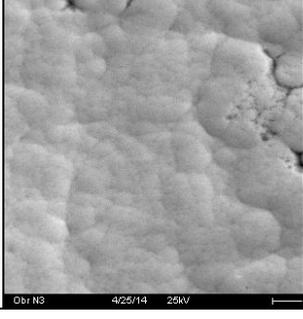
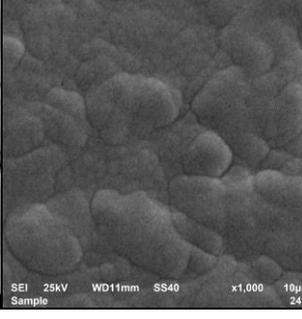
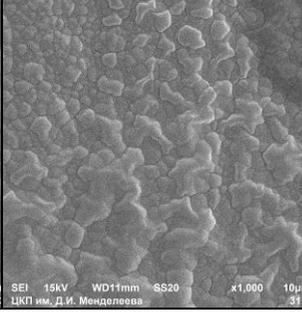
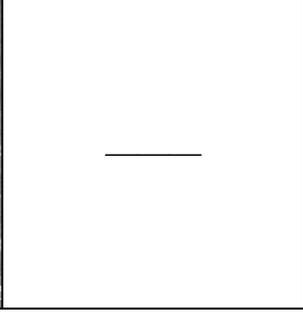
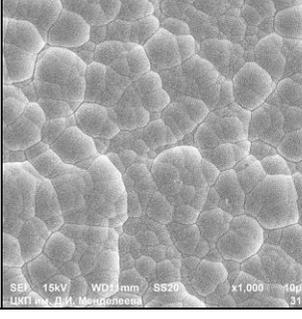
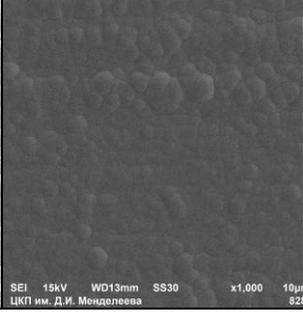
Таблица 3.5. Фотографии и баллы хрупкости ( $Z_P$ ) никель-фосфорных покрытий (основа – сталь). Увеличение  $\times 400$  до и после термообработки при  $400^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Электролит №1	
	До термообработки	После термообработки
2		
5		
7		
10		

Снимки, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа представлены в таблице 3.5.

Покрyтия никель-фосфор светло-серого цвета с металлическим блеском имеют глобулярную структуру и невысокую шероховатость. Также наблюдаются трещины при  $i_k$  2А/дм<sup>2</sup> (балл хрупкости  $Z_P=4-5$ ). После термообработки в воздушной атмосфере вид изменяется, размеры глобул уменьшаются в два-три раза, покрытие равнозернистое, мелкозернистое (размеры зерен  $<10^{-5}$  нм) (таблица 3.6).

Таблица 3.6. Фотографии микрорельефа покрытий сплавом никель-фосфор и никелем (основа – медь). Увеличение  $\times 1000$ 

$i_k, \text{A/дм}^2$	Электролит №1				Электролит №6	Электролит №7
	до термообработки <sup>(5)</sup>	до термообработки <sup>(6)</sup>	после т/о 400 <sup>0</sup> С, возд. атм. <sup>(2)</sup>	после т/о 400 <sup>0</sup> С, вакуум <sup>(1)</sup>	до термообработки <sup>(2)</sup>	до термообработки <sup>(2)</sup>
2						
5						
7						

<sup>5</sup> Исследования проводили на оборудовании ЦКП Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук

<sup>6</sup> Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева

### 3.2.2 Выход по току сплава никель-фосфор

Поскольку выход по току сплава никель-фосфор в данном многокомпонентном электролите исследовался впервые, было выявлено влияние каждого из компонентов электролита и условий электролиза (катодная плотность тока, pH, перемешивание). Результаты, полученные для всех исследованных электролитов, представлены в приложении 1.

*Влияние концентрации соли никеля.* В процессе электроосаждения сплава Ni-P происходит увеличение концентрации никеля в электролите, так как анодный выход по току превышает катодный. Поэтому было исследовано влияние концентрации ионов никеля в электролите на выход по току и состав сплава никель-фосфор. Показано (рисунок 3.5, кр. 2, 3), что с повышением концентрации никеля от 0,5М до 0,7М выход по току сплава Ni-P практически не изменяется. При понижении концентрации соли никеля от 0,5 М до 0,3 М (рисунок 3.5, кр. 1, 2), выход по току резко падает, качество катодных осадков ухудшается и допустимая плотность тока снижается до 7А/дм<sup>2</sup>.

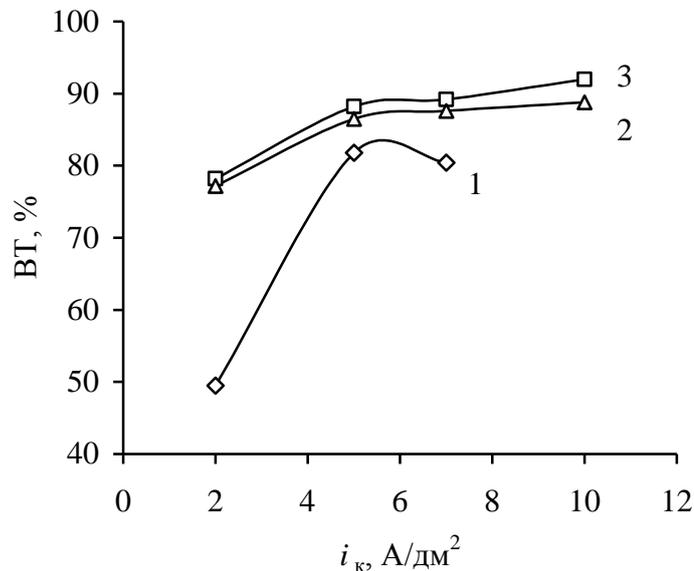


Рисунок 3.5. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от  $i_k$  при концентрации Ni<sup>2+</sup> в электролите № 2, М: 0,3 (кр.1); 0,5 (кр.2); 0,7 (кр. 3)

*Влияние органических добавок.* Введение органических добавок лаурилсульфата натрия и сахарина приводит к росту выхода по току на 19-20% при  $i_k 2\text{A/дм}^2$  по сравнению с электролитом без органических добавок. При более высоких плотностях тока выход по току сплава практически не изменяется (рисунок 3.6).

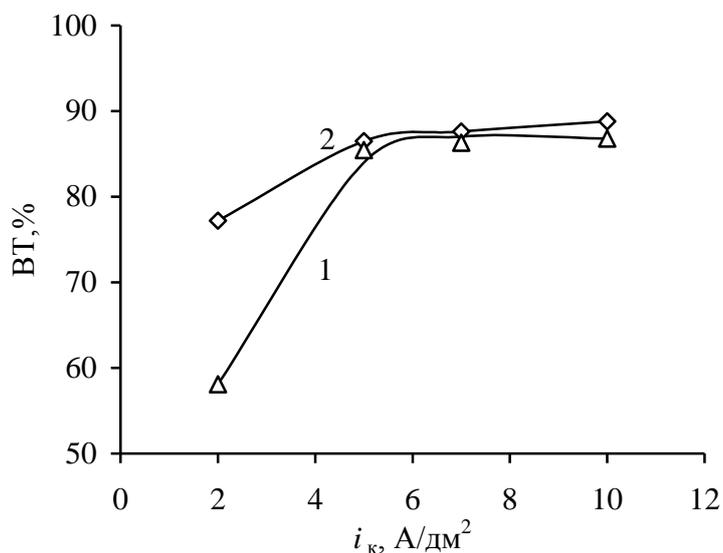


Рисунок 3.6. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от  $i_k$  в отсутствие (электролит №6, кр.1) и присутствии (электролит №1, кр.2) органических добавок лаурилсульфата натрия и сахарина. рН 2,3

*Влияние концентрации аминокислотной кислоты.* Значительное влияние на выход по току сплава никель-фосфор оказывает аминокислотная кислота (рисунок 3.7). Наблюдается снижение выхода по току сплава Ni-P с повышением её концентрации в электролите. Однако, при концентрации аминокислотной кислоты 0,1М падает допустимая плотность тока – около  $7\text{A/дм}^2$ , при концентрации аминокислотной кислоты уже 0,2М допустимая плотность тока достигает  $15\text{A/дм}^2$ .

С увеличением концентрации аминокислотной кислоты улучшаются буферные свойства электролита (см. раздел 3.1.2), лучше стабилизируется рН прикатодного слоя, и как результат, облегчается реакция выделения водорода.

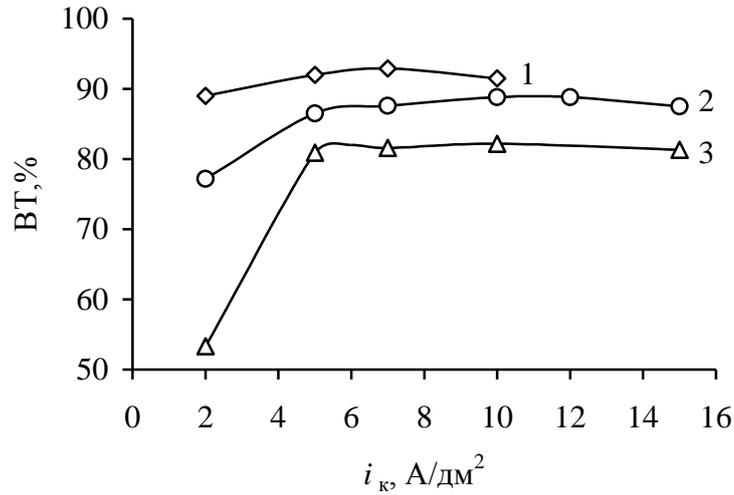


Рисунок 3.7. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от  $i_k$  при различной концентрации  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , М: 0,1 (кр.1); 0,2 (кр.2); 0,3 (кр.3). Электролит № 4

Снижение выхода по току сплава никель-фосфор можно объяснить увеличением адсорбции аминокислотной кислоты. Степень заполнения поверхности катода возрастает, что приводит к снижению скорости выделения никеля [47].

*Влияние концентрации гипофосфита натрия.* В присутствии гипофосфита натрия (0,05М) выход по току сплава Ni-P, по сравнению с электролитом никелирования с той же концентрацией аминокислотной кислоты, увеличился почти на 10% при плотностях тока 2-7 А/дм<sup>2</sup> (рисунок 3.8).

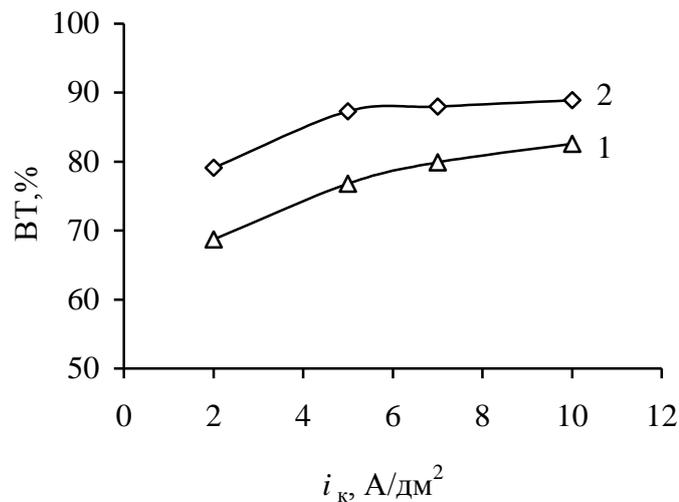


Рисунок 3.8. Зависимость выхода по току Ni (электролит №7, кр.1) и сплава Ni-P (электролит №1, кр.2) от  $i_k$ . pH 2,3

Однако с увеличением концентрации гипофосфита натрия, при постоянном значении катодной плотности тока, выход по току сплава никель-фосфор проходит через максимум (рисунок 3.9), соответствующий концентрации гипофосфита натрия 0,05 моль/л, а затем выход по току сплава никель-фосфор снижается.

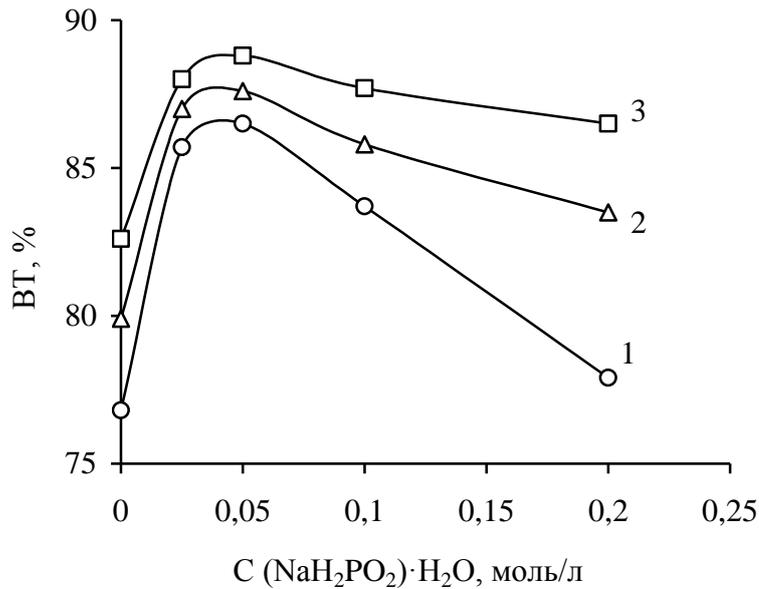


Рисунок 3.9. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от концентрации гипофосфита натрия в электролите № 5 при  $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>: 5(кр.1); 7 (кр.2); 10 (кр.3)

*Влияние кислотности электролита.* Также исследовано влияние рН<sub>0</sub> в объёме электролита на выход по току сплава никель-фосфор. Выход по току сплава никель-фосфор (рисунок 3.10) возрастает с повышением рН электролита, что можно объяснить снижением скорости выделения водорода в растворах с бóльшим значением рН. Однако повышение рН до 3,0 приводит к снижению допустимой плотности тока до 7 А/дм<sup>2</sup> из-за неудовлетворительного качества покрытий, обусловленного включением основных соединений никеля в катодный осадок.

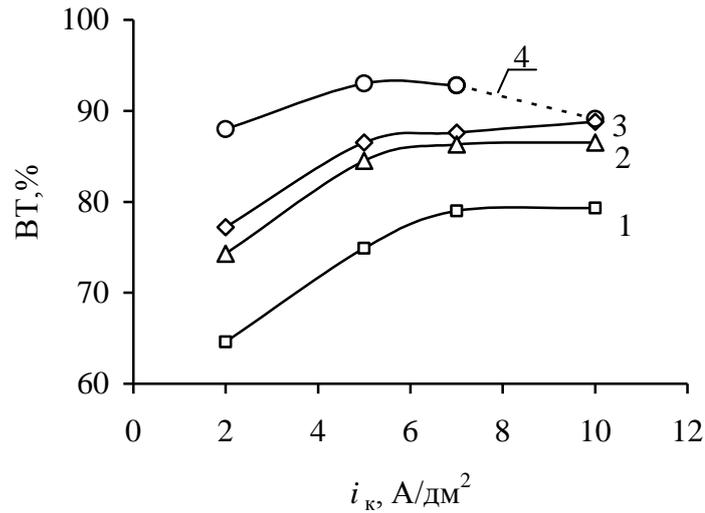


Рисунок 3.10. Зависимость выхода по току сплава никель-фосфор от катодной плотности тока в электролите №1 при различном значении рН: 2,0 (кр.1); 2,2 (кр.2); 2,3 (кр.3); 3,0 (кр.4)

*Влияние концентрации хлорид-ионов.* Зависимость выхода по току сплава никель-фосфор от концентрации хлорид-ионов возрастает при увеличении их содержания от 0,05 до 0,1 М. При дальнейшем увеличении концентрации хлорид-ионов выход по току практически не изменяется при всех исследованных  $i_k$  (рисунок 3.11).

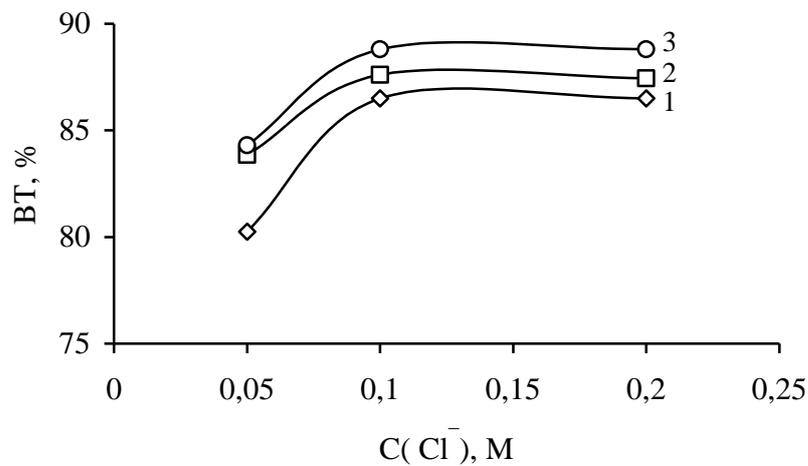


Рисунок 3.11. Зависимость выхода по току Ni-P от концентрации  $\text{Cl}^-$  в электролите №3 при  $i_k, \text{A/dm}^2$ : 5 (кр.1); 7 (кр.2); 10 (кр.3)

При перемешивании раствора электролита №6 воздушным способом или магнитной мешалкой происходит значительное снижение выхода по току, особенно при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 3.12). Вероятно при перемешивании рН прикатодной области снижается, за счёт постоянного движения электролита в электролизёре, в результате чего снижается выход по току сплава.

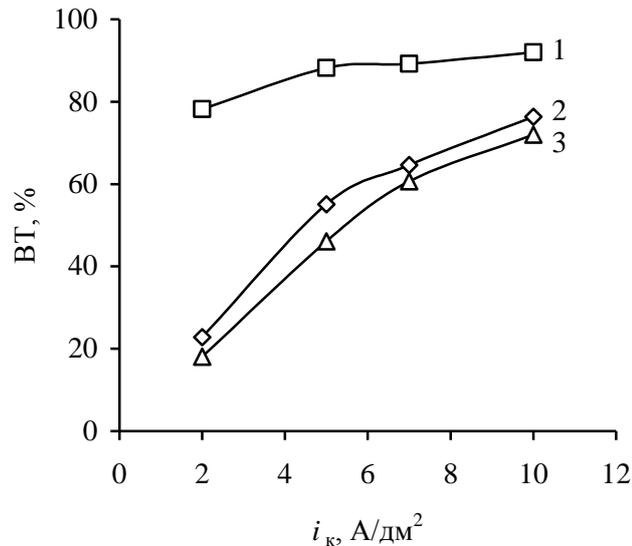


Рисунок 3.12. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от  $i_k$ : без перемешивания (кр.1); перемешивание мешалкой ММ-3М (кр.2); воздушное перемешивание микрокомпрессором ВК-1 (кр.3). Электролит №6

В современной гальванотехнике наблюдается тенденция развития экологически более приемлемых технологических процессов электроосаждения металлов и сплавов. Руководствуясь этим подбор компонентов и их концентраций проводили с учётом минимальной концентрации, при которой получают покрытия высокого качества.

Наблюдается общая закономерность роста выхода по току сплава никель-фосфор с увеличением катодной плотности тока осаждения [56,76,78,79,82–84]. Выход по току сплава никель-фосфор для исследованных электролитов в большинстве опытов составлял 70 - 88 % и изменялся в зависимости от катодной плотности тока, наличия перемешивания и кислотности раствора. Скорость

электроосаждения сплава никель-фосфор составляла от 16 до 110 мкм/ч (см. приложение 1).

Относительно низкий выход по току сплава в сульфатно-глицинатно-хлоридном электролите обуславливается высокой стабильностью рН электролита как в объёме раствора, так и в прикатодной зоне.

Максимум выхода по току при концентрации 0,05 М возможно обусловлен адсорбционной способностью гипофосфит-ионов. Вероятно, это связано с возникающими диффузионными ограничениями в прикатодной зоне электролита. Предположительно, с увеличением концентрации гипофосфита натрия в электролите, в результате диффузионных затруднений концентрация ионов никеля, связанных в комплексы, в прикатодном слое падает, а ионов  $\text{Na}^+$  растёт.

Допустимая плотность тока осаждения сплава никель-фосфор при электроосаждении из электролита №1 составляет 15 А/дм<sup>2</sup>. Исходя из данных выхода по току сплава Ni-P, рассчитали плотность тока выделения водорода. По литературным данным ориентировочная зависимость эффективной толщины диффузионного слоя от скорости выделения водорода принята аналогично [157, 158] (таблица 3.7).

Таблица 3.7. Зависимость эффективной толщины диффузионного слоя ( $\delta_{\text{эфф}}$ ) от катодной плотности тока в сульфатно-глицинатно-хлоридном электролите

№ эл-та	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	ВТ <sub>Ni-P</sub> , %	$i_{\text{Ni-P}}$ , А/дм <sup>2</sup>	$i_{\text{H}_2}$ , А/дм <sup>2</sup>	$\delta_{\text{эфф}} \cdot 10^2$ , см [157, 158]	$i_{\text{пр.диф}}$ , А/дм <sup>2</sup>
1	2	77,2	1,54	0,46	2	4,82
	5	86,5	4,33	0,68	1,8	5,36
	7	87,6	6,13	0,87	1,5	6,43
	10	88,8	8,88	1,12	1,4	6,89
	12	88,8	10,66	1,34	1,2	8,04
	15	87,5	13,13	1,88	1,1	8,77

Расчёты показывают, что при скорости выделения водорода 0,68–0,87 А/дм<sup>2</sup> при оптимальных плотностях тока осаждения сплава предельная плотность тока диффузии составляет 5,36–6,43 А/дм<sup>2</sup>. Из проведённых экспериментов в

электролите №1 показано, что осадки хорошего качества можно получать при плотностях тока 10–15 А/дм<sup>2</sup>. Следовательно, никельсодержащие частицы поступают к катоду не только за счёт диффузии, но и за счёт дополнительного миграционного потока, так как в электролите присутствуют положительно заряженные комплексы никеля  $[\text{NiGly}]^+$ ,  $[\text{NiCl}]^+$ ,  $[\text{NiH}_2\text{PO}_2]^+$ .

### 3.2.3 Содержание фосфора в сплаве никель-фосфор

Содержание фосфора в сплаве никель-фосфор является важным фактором, во многом определяющим физико-химические свойства сплава. Количество включенного в катодный осадок фосфора зависит от состава электролита и режима электролиза.

*Влияние концентраций компонентов электролита.* Определение содержания Р во всём объёме покрытия Ni-P проводили фотоколориметрическим методом (п. 2.4.1) для всех исследованных условий осаждения сплава.

Показано (рисунок 3.13), что содержание фосфора в сплаве при введении добавок лаурилсульфата натрия и сахарина значительно снижается, примерно одинаково при всех плотностях тока (рисунок 3.13).

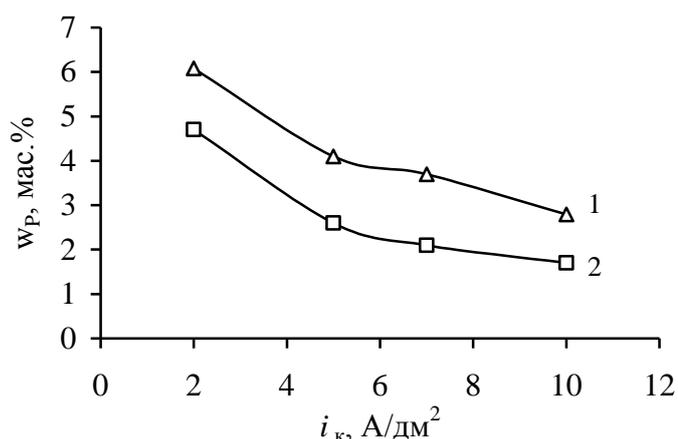


Рисунок 3.13. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от  $i_k$  в отсутствие (электролит №6, кр.1) и присутствии (электролит №1, кр.2) органических добавок SLS и сахарина

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.%. Увеличение концентрации гипофосфита натрия в электролите повышает содержание фосфора в катодном осадке (рисунок 3.14). При плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  увеличение концентрации гипофосфита натрия свыше 0,05 М приводит к незначительному росту содержания фосфора в катодном осадке. Можно отметить, что повышение концентрации гипофосфита натрия в два раза (от 0,025 до 0,05 М) приводит к примерно такому же изменению содержания фосфора в покрытии. При дальнейшем увеличении концентрации гипофосфита натрия пропорциональная зависимость не соблюдается.

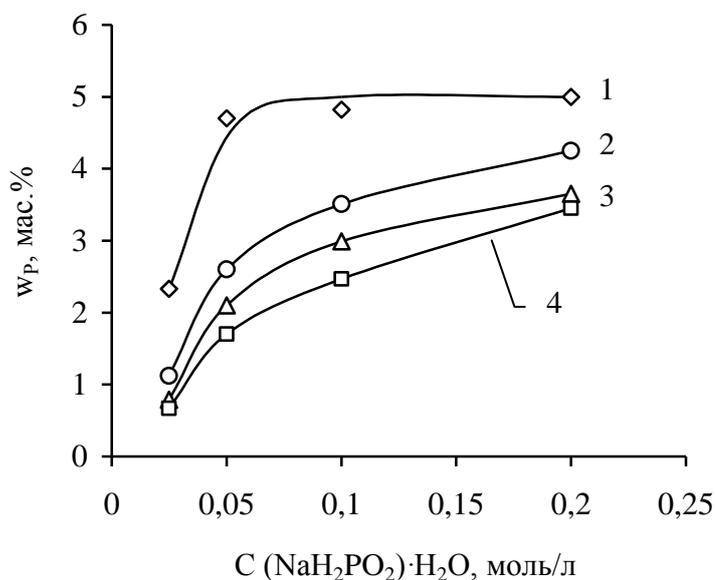


Рисунок 3.14. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от концентрации NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (электролит №5) при различных  $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>:  
2 (кр.1); 5 (кр.2); 7(кр.3); 10 (кр.4)

Аминоксусная кислота стабилизирует кислотность прикатодного слоя, тем самым оказывая воздействие на электрохимическую реакцию восстановления фосфора (реакция 1.10), в которой участвуют ионы водорода. Увеличение концентрации аминоксусной кислоты в электролите от 0,1 до 0,3 М приводит к росту содержания фосфора в катодном осадке в большей степени при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 3.15).

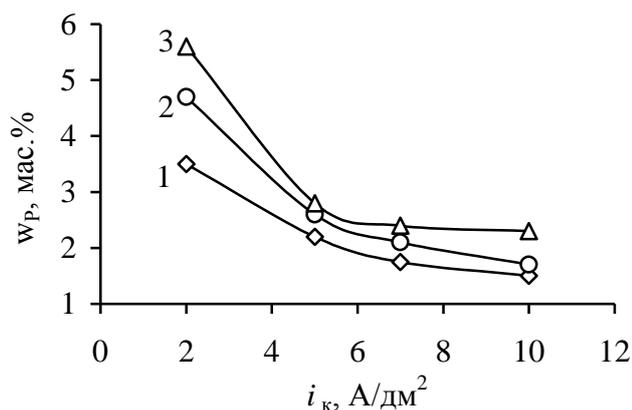


Рисунок 3.15. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от  $i_k$  при различной концентрации  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (электролит №4), М: 0,1 (кр. 1); 0,2 (кр. 2); 0,3 (кр. 3)

Содержание фосфора в сплаве никель-фосфор (рисунок 3.16) при варьировании концентрации соли никеля от 0,3 до 0,7 М (электролит № 2) изменялся от 1,3 до 6,1 мас. %. С увеличением концентрации соли никеля состав сплава, электроосаждённого при  $i_k$  5–10 А/дм<sup>2</sup>, изменялся незначительно (рисунок 3.16). Наиболее выраженная зависимость состава сплава от концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдается при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

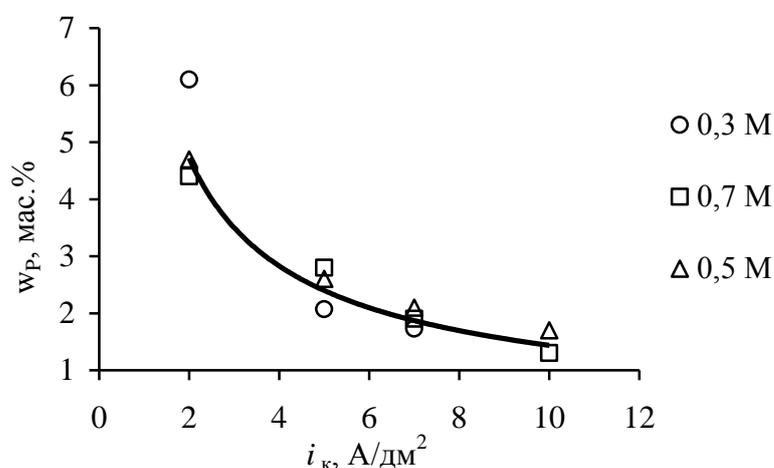


Рисунок 3.16. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от  $i_k$  при различной концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  (электролит №2)

Как видно из рисунка 3.17, зависимость  $w_P - \text{C}(\text{Cl}^-)$  имеет минимум при концентрации хлорид-ионов 0,1М. При увеличении концентрации хлорид-ионов от 0,05 до 0,1М резко снижается количество включенного фосфора. При

дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Cl}^-$  количество включённого фосфора возрастает, либо практически не меняется.

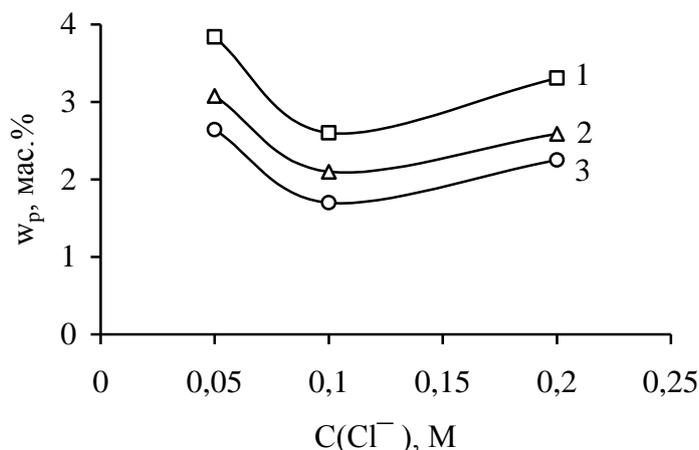


Рисунок 3.17. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от концентрации  $\text{Cl}^-$  (электролит №3) при разных  $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>: 5 (кр.1); 7 (кр.2); 10 (кр.3)

*Влияние кислотности на состав сплава никель-фосфор.* Как показали исследования изменение рН от 2,0 до 2,3 единиц мало влияет на содержание P в сплаве (рисунок 3.18) и составляет 4,6–4,7 мас.% при 2 А/дм<sup>2</sup>. При более высоких плотностях тока содержание фосфора практически неизменно. Изменение рН от 2,3 до 3,0 приводит к снижению содержания фосфора в сплаве от 4,7 до 3,6 мас.% при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

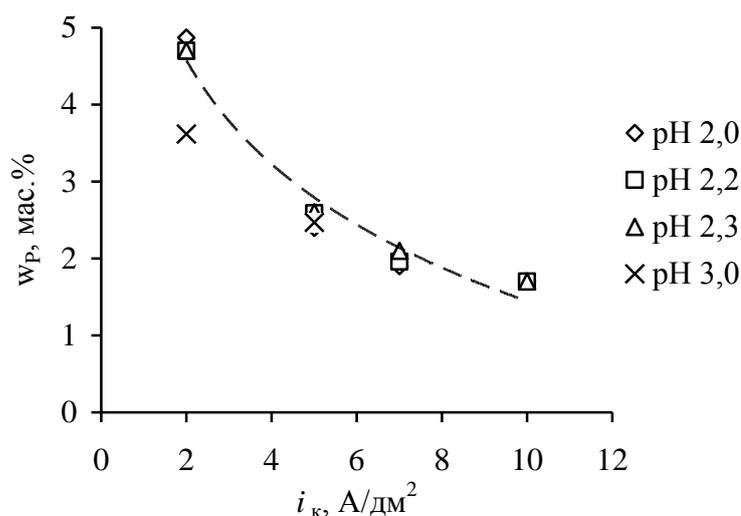


Рисунок 3.18. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от рН (электролит №1)

*Влияние перемешивания электролита.* Содержание фосфора в покрытии Ni-P, осаждённом при перемешивании, значительно возрастает (рисунок 3.19). Полученные результаты по влиянию перемешивания на состав сплава качественно согласуются с данными, приведёнными в [32,33].

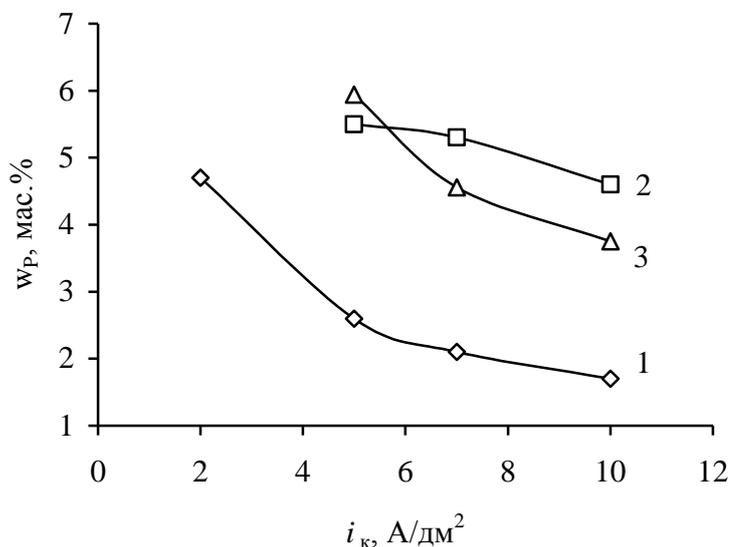


Рисунок 3.19. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от  $i_k$ : без перемешивания (кр.1); перемешивание мешалкой ММ-3М (кр.2); воздушное перемешивание микрокомпрессором ВК-1 (кр.3). Электролит №6

Содержание фосфора в сплаве снижается с увеличением катодной плотности тока электроосаждения, независимо от концентраций компонентов и кислотности электролита. Полученные зависимости согласуются с результатами исследований по электроосаждению сплава никель-фосфор в присутствии карбоновых и дикарбоновых кислот [76–79], выполненных на кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Однако сплав никель-фосфор, полученный из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, характеризуется относительно небольшим содержанием фосфора по сравнению со сплавами из электролитов с моно- и дикарбоновыми кислотами.

## 3.2.4 Дополнительные включения в покрытии никель-фосфор

Рентгенофлуоресцентный анализ показал (таблица 3.8), что в покрытие Ni-P дополнительно включаются углерод и кислород. Сера и азот в покрытии данным методом не обнаружены [п. 2.4.3]. Наблюдается общая закономерность понижения содержания фосфора с повышением катодной плотности тока. Однако, на поверхности образца фосфор содержится в большем количестве, чем в общем объеме покрытия. Так, общее содержание фосфора в покрытии (электролит №6), определяемое фотоколориметрическим методом, составляет 6,1–3,7 мас.% при  $i_k$  2–7 А/дм<sup>2</sup> (см. раздел 3.2.3), в то время как на поверхности методом РФЛА обнаружено 12,8–8,21 мас.% фосфора. Введение органических добавок в электролит (сахарина и SLS) приводит к снижению содержания фосфора до 4,7–2,1 мас.%, как во всём объеме покрытия, так и на его поверхности (12,69–5,04 мас.% фосфора).

Таблица 3.8. Содержание элементов в покрытии Ni-P

№ эл-та	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Элемент							
		Ni		P		C		O	
		мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
1 <sup>7</sup>	2	78,59	51,42	10,07	12,5	11,3	36,1		
	5	80,25	50,78	6,27	7,52	13,48	41,7		
	7	81,4	51,75	5,04	6,07	13,6	42,18		
1 <sup>8</sup>	2	77,59	52,44	12,69	16,26	8,74	28,89	0,97	2,4
	5	88,49	77,02	9,82	16,2	1,3	5,53	0,39	1,25
	7	90,52	80,03	7,94	13,31	1,54	6,65	–	–
6 <sup>7</sup>	2	67,9	37,28	12,8	13,31	17,09	45,04	2,17	4,73
	5	75,6	47,2	11,35	13,4	13,01	39,3		
	7	75,18	43,75	8,21	9,03	16,6	47,22		
После отжига в вакууме при 400 <sup>0</sup> С в течении 1ч									
1 <sup>8</sup>	2	82,86	68,49	14,95	23,43	1,41	5,71	0,78	2,34
	5	88,71	76,45	9,09	11,85	1,64	6,93	0,56	1,76
	7	91,86	85,62	8,14	14,38				

<sup>7</sup> Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева

<sup>8</sup> Исследования проводили на оборудовании ЦКП Института физической химии и электрохимии имени А. Н.Фрумкина Российской академии наук

Источником кислорода и углерода могут служить молекулы глицина, которые, согласно литературным данным [96, 159, 160], включаются в покрытия при осаждении.

### 3.2.5 Наводороживание никель-фосфорных покрытий

Наводороживание никель-фосфорных покрытий происходит во время электролиза, так как помимо сплава на катоде протекает реакция выделения водорода. Адсорбированный на катоде водород, с одной стороны, активизирует процессы зародышеобразования, с другой – пассивирует поверхность катода и препятствует нормальному росту осадков [161]. Включаясь в структуру осаждаемого слоя металла, водород придаёт хрупкость покрытию, отрицательно сказываясь на механических свойствах, как основного металла, так и покрытия.

Степень наводороживания металлической основы и металлических электролитических осадков Ni-P была исследована термическим вакуумно-десорбционным методом. Существенное влияние на степень наводороживания сплава оказывает катодная плотность тока его получения  $i_k$  (рисунок 3.20). Покрытия осаждали из электролитов с органическими добавками лаурилсульфата натрия и сахарина (электролит №1) и без них (электролит №6).

С увеличением  $i_k$  от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> содержание водорода в свежесосаждённых покрытиях проходит через минимум при 7 А/дм<sup>2</sup>. Аналогичная зависимость приведена для никеля, электроосаждённого из электролита типа Уоттса с тиомочевинной в справочном пособии Садакова Г. А. [162]. При введении органических добавок лаурилсульфата натрия и сахарина в электролит содержание водорода в покрытии значительно снижается с 13,9 до 3–3,5 см<sup>3</sup>/г (таблица 3.9). При хранении на воздухе водород улетучивается из всех исследованных покрытий. Так количество водорода, включенного в Ni-P покрытие ( $7 \text{ А/дм}^2$ ,  $\delta_{\text{Ni-P}} = 10 \text{ мкм}$ ), за месяц снизилось почти в 10 раз. Зависимости количества включенного водорода от  $i_k$  (рисунок 3.20, кр.1) и содержания фосфора в покрытии (рисунок 3.20, кр.2) имеют сходный характер.

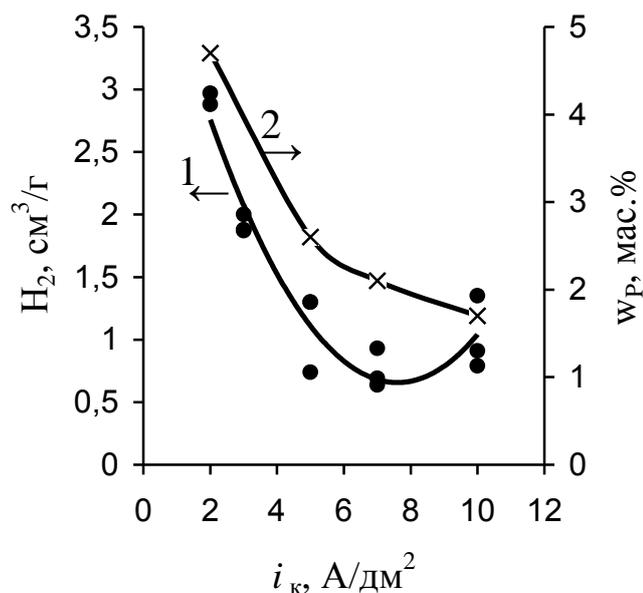


Рисунок 3.20. Зависимость содержания водорода (кр.1) и фосфора (кр.2) в сплаве Ni-P ( $\delta=24\mu\text{м}$ ) от катодной плотности тока (электролит №1)

Таблица 3.9. Содержание водорода в покрытиях Ni-P

Плотность тока получения сплава $i_k$ , A/dm <sup>2</sup>	Содержание $H_2$ в покрытии, см <sup>3</sup> /г при разных сроках хранения, нед.								
	Электролит №6 $\delta = 10 \mu\text{м}$			Электролит №1 $\delta = 10 \mu\text{м}$			Электролит №1 $\delta = 24 \mu\text{м}$		
	1	4	8	1	4	8	1	4	8
2	13,85	—	11,8	3,25	—	—	2,92	0,84	—
7	1,28	—	0,48	0,16	0,116	0,058	0,66	0,08	—

В никелевых покрытиях, как показано в работе [163], поглощенный водород может находиться в разных формах: в виде фазы внедрения в решетке металла, в виде адсорбированного газа на дислокациях и в вакансиях, а основная часть адсорбированного водорода — в виде микропустот по границам зерен.

В аморфных сплавах по предположению Грабчикова С.С. [161] водород включается в катодный осадок в следующем виде: в структурные поры, соизмеримые по размеру с атомами водорода, и по границам ячеек сеточной структуры (области пониженной плотности вещества).

### 3.2.6 Влияние режима реверсного тока на электроосаждение сплава никель-фосфор

Как известно покрытия сплавом никель-фосфор практически не уступают по механическим характеристикам хромовым покрытиям [3, 94]. Существенным недостатком электролитов хромирования является чрезвычайно низкая (отрицательная) рассеивающая способность (РС), препятствующая использованию этого способа для упрочнения поверхности изделий сложной конфигурации [164]. Для упрочнения поверхности таких изделий путем нанесения на них гальванического покрытия необходим электролит, обеспечивающий высокую твёрдость осаждаемых из него покрытий в сочетании с достаточной рассеивающей способностью.

Рассеивающая способность 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  $2 \text{ А/дм}^2$ ), но все же недостаточна для его использования в процессе обработки изделий сложной формы. Другой недостаток этого способа, который полностью исключает возможность его использования для упрочнения поверхности сложной конфигурации, это существенное снижение содержания фосфора в покрытии по мере роста плотности тока. Вследствие этого твёрдость покрытия на выступающих участках поверхности будет существенно снижаться.

Для определения РС электролита использовали ячейку Херинга-Блюма при соотношении расстояний катодов от анода  $\sim 1,2:1$  и  $i_k = i_a = 3 \text{ А/дм}^2$ . Электролиз проводили из электролита №1. Полученные данные приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Отношение толщин на ближнем и дальнем катодах ячейки Херинга-Блюма ( $i_k = i_a = 3 \text{ А/дм}^2$ )

$\tau_a, \text{ с}$	$\tau_k, \text{ с}$	$\tau_a / \tau_k$	$\delta_2 / \delta_1$	Отношение толщин на дальнем и ближнем катодах, $\delta_1 / \delta_2, \%$
0		0	1,27	79,05
2	8	0,25	1,19	83,8
2	10	0,2	1,24	80,57
6	8	0,75	1,10	91,1

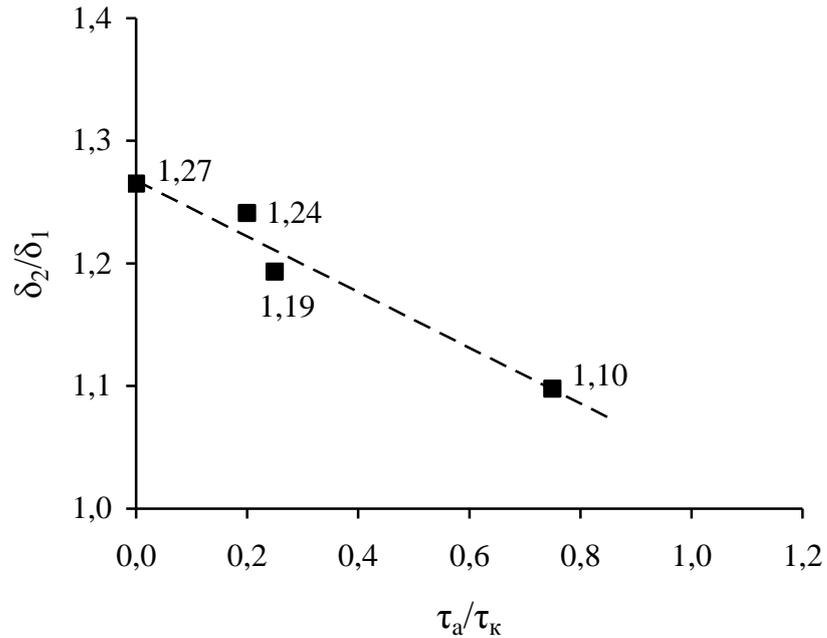


Рисунок 3.21. Зависимость отношения толщин на дальнем и ближнем катодах ячейки Херинга-Блюма от соотношения времени катодного и анодного импульсов

$$\tau_a/\tau_k \quad (i_k = i_a = 3 \text{ А/дм}^2)$$

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 дальнем и ближнем катодах ячейки Херинга-Блюма возрастает с 0,79 до 0,91.

На основании полученных данных можно предположить, что оптимальным соотношением времени катодного и анодного импульсов составляет примерно 1:1, однако с учетом того, что анодный выход по току превышает катодный, данные условия электроосаждения реализовать не удалось.

Было установлено, что применение реверсивного тока приводит к повышению содержания фосфора в сплаве, по сравнению со стационарным электролизом (таблица 3.11). В литературе также отмечается, что применение реверсивного тока способствует равномерному распределению неметалла в объеме покрытия.

Таблица 3.11. Влияние режима реверсного тока на содержание фосфора в сплаве Ni-P

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$\tau_a/\tau_k$	$w_P$ , мас. %
2	0	4,7
7	0	2,6
2	0,25	6,8
7	0,25	4,6
2	0,75	6,4
7	0,75	4,2

Для расчёта рассеивающей способности сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита в сравнении со стандартным электролитом никелирования Уоттса ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 250 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 50 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л,  $t$  45<sup>0</sup>С,  $i_a/i_k=1:1$ ) в режиме стационарного и реверсивного токов была использована щелевая ячейка Моллера (ГОСТ 9.309–86) с отношением L/H, равным 2,35. Полученные данные представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12. Рассеивающая способность электролита никелирования Уоттса и сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита осаждения сплава Ni-P

$\tau_a$ , с	$\tau_k$ , с	$\tau_a/\tau_k$	PC (Ni), %	PC (Ni-P), %
0		0	5,1	9,4
1	5	0,2	5,6	11,3
1	4	0,25	6,6	12,7
1	3	0,33	6,2	13,3

Показано, 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.

### 3.3. Влияние состава электролита и режима электролиза на физико-механические свойства покрытий сплава никель-фосфор

#### 3.3.1 Микротвёрдость и фазовый состав сплава никель-фосфор

Микротвёрдость осадков сплава никель-фосфор является наиболее важной характеристикой, во многом определяющей его практическое применение. В литературе имеются сведения о зависимости микротвёрдости сплава от его состава [88, 89, 90]. В связи с этим особое внимание уделяется взаимосвязи между микротвёрдостью и содержанием неметалла в сплаве, на которое влияет состав электролита и условия электролиза.

Термическая обработка осадков сплава приводит к качественным изменениям их свойств, вызывает изменение фазового состава, влияя на его микроструктуру, улучшая физико-механические свойства. Отжиг покрытий приводит к выделению фосфидов никеля, преимущественно фазы  $Ni_3P$ . Варьируя температурно-временными параметрами отжига, меняя атмосферу отжига, можно в широком диапазоне изменять структуру, и тем самым, регулировать физико-механические свойства сплава.

Измерения микротвёрдости сплава никель-фосфор проводили до и после термообработки. Сплав осаждали из электролитов № 1, 5 и 7 на образцы из стали для термообработки в воздушной атмосфере, на образцы из меди – в вакууме.

После термической обработки в воздушной среде на поверхности образцов, покрытых сплавом никель-фосфор, наблюдались цвета побежалости вследствие окисления сплава кислородом воздуха. При отжиге образцов в вакууме внешний вид покрытий не изменялся.

По внешнему виду в зависимости от цвета определяли толщину оксидных пленок (по Констеблю) [165]. В таблице 3.13 приведена зависимость толщины оксидной пленки от температуры термообработки.

Таблица 3.13. Толщина оксидной пленки на сплаве никель-фосфор при температуре термообработки

$i_k, \text{A/дм}^2$	Толщина оксидной пленки, Å при температуре термообработки, °C		
	300	400	500
2	1260	1200–1260	1120–1200
5	1260	1350	1120
7	1260	1200–1350	1120
10	1260	570, 1260	1120

Катодные осадки, полученные из электролитов №1 (0,05 М ГФ) и №5 (0,025 М ГФ) в присутствии гипофосфита натрия обладают повышенной микротвёрдостью, особенно после термообработки, по сравнению с осадками Ni, осаждённого из электролита № 7 (рисунок 3.22).

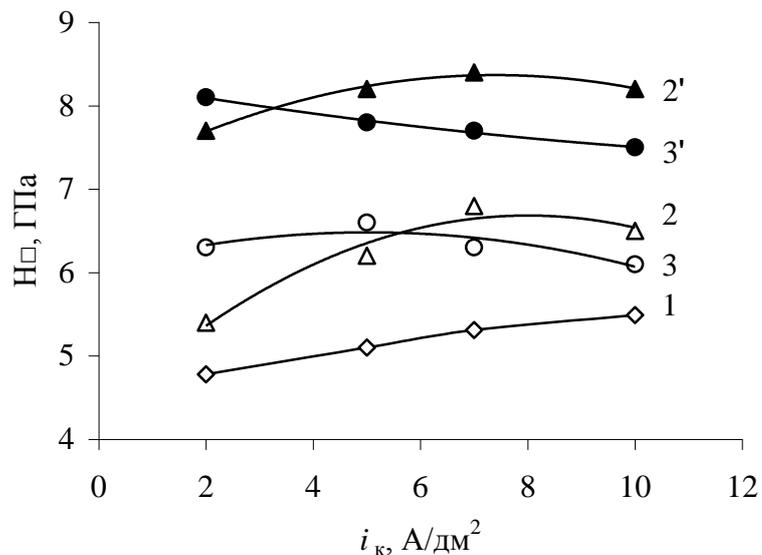


Рисунок 3.22. Зависимость микротвёрдости Ni и сплава Ni-P до (кр.1–3) и после термообработки в воздушной атмосфере (кр. 2', 3'): Ni (электролит №7, кр.1); Ni-P (электролит №1, кр.2, 2'); Ni-P (электролит №5 с 0,025М ГФ кр.3, 3')

Для сплава никель-фосфор, полученного из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными концентрациями компонентов (электролиты №1, 5, 6) при различных катодных плотностях тока, рассмотрена зависимость микротвёрдости от содержания фосфора в сплаве (рисунок 3.23).

Микротвёрдость никель-фосфорных покрытий находится в интервале 5,2–6,8 ГПа (рисунок 3.23, кр.1) до термообработки и 7,5–10,3 ГПа после термообработки в воздушной атмосфере (кр.2). С увеличением содержания фосфора в покрытии до термообработки микротвёрдость постепенно снижается, а после термообработки при 400<sup>0</sup>С в воздушной атмосфере, наоборот, увеличивается. Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что изменение содержания фосфора в сплаве в диапазоне 0,6–5 мас.% мало влияет на твёрдость покрытий. Это является достоинством в случае электроосаждения сплава на детали сложной конфигурации.

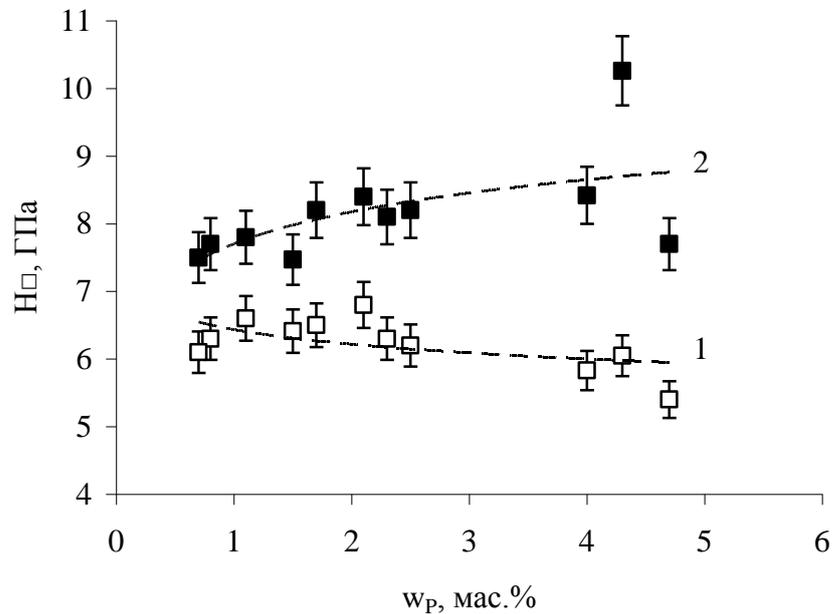


Рисунок 3.23. Зависимость микротвёрдости сплава Ni-P от содержания P в сплаве: 1 – до термообработки, 2 – после термообработки в воздушной атмосфере

Была исследована микротвёрдость сплава никель-фосфор, полученного из электролита №6 при перемешивании. Однако при осаждении на сталь покрытие при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> отслаивалось, что говорит о высоких внутренних напряжениях. Поэтому вводили сахарин 2 г/л, что привело к значительному улучшению качества покрытий Ni-P. Микротвёрдость покрытий, осаждённых из электролита №6 с перемешиванием ниже, чем из электролита №1 без перемешивания (таблица 3.14), вероятно в результате образования трещин в покрытии из-за высоких внутренних напряжений, хотя содержание фосфора в покрытии выше.

Таблица 3.14. Микротвёрдость покрытий сплавом Ni-P (Электролит №6)

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Электролит №6 с сахарином (воздушное перемешивание)				Электролит №1 (без перемешивания)			
	W <sub>P</sub> , мас.%	W <sub>P</sub> , ат.%	Без т/о, ГПа	После т/о, ГПа	W <sub>P</sub> , мас.%	W <sub>P</sub> , ат.%	Без т/о, ГПа	После т/о, ГПа
2	—	—	—	—	4,7	8,4	5,3	7,7
5	5,9	10,6	5,5	6,9	2,5	4,6	6,2	8,2
7	4,6	8,2	6,2	7,2	2,1	3,6	6,8	8,4
10	3,8	6,7	5,9	6,5	1,7	2,9	6,5	8,2

Было изучено влияние температуры термообработки в воздушной среде и в вакууме на микротвёрдость сплава никель-фосфор. Полученные зависимости представлены на рисунках 3.24 и 3.25.

При термообработке в вакууме максимальная микротвёрдость покрытий наблюдается при температуре отжига 300–400<sup>0</sup>С, в воздушной атмосфере — после термообработки при 400<sup>0</sup>С.

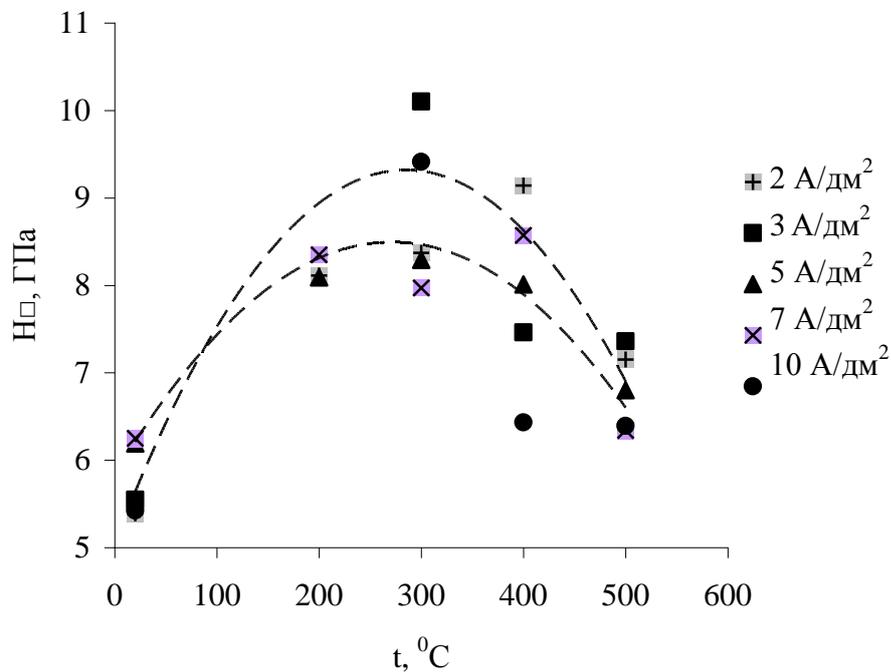


Рисунок 3.24. Зависимость микротвёрдости сплава Ni-P от температуры термообработки в вакууме. Сплав получен из электролита №1 при различных  $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>

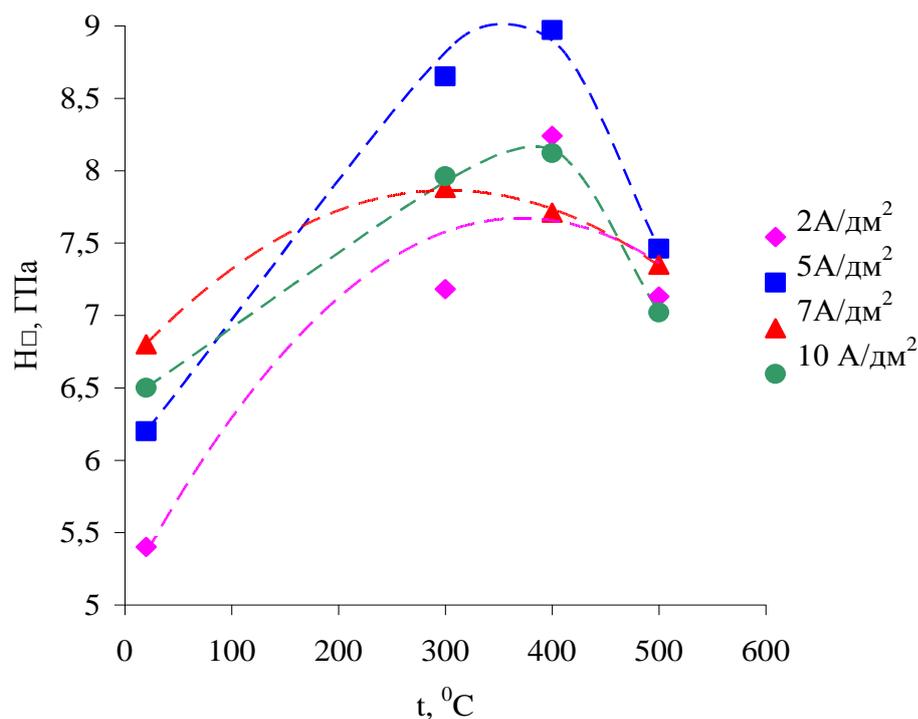


Рисунок 3.25. Зависимость микротвёрдости сплава Ni-P от температуры термообработки в воздушной атмосфере. Сплав получен из электролита №1 при различных  $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>

Свежеосаждённые сплавы, полученные при плотностях тока 2 и 3 А/дм<sup>2</sup> с содержанием фосфора 4,7 и 4,0 мас.%, рентгеноаморфны и характеризуются наличием широкого гало в области  $2\theta$  равным 37–52° (рисунок 3.26). Это свидетельствует об образовании пересыщенного твёрдого раствора фосфора в никеле. Сплавы, полученные при плотностях тока 5, 7 и 10 А/дм<sup>2</sup> (2,6; 2,1; 1,7 мас. % P) характеризуются как мелкокристаллические с сильно текстурированной линией Ni (111). У сплава, полученного при большей плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> (1,7 мас. % P), фиксируются линии Ni (111) и (200). Для сплавов, полученных при 5, 7 и 10 А/дм<sup>2</sup> размеры кристаллитов соответствуют 8–10 нм.

Сплавы Ni-P, полученные при плотности тока 2 и 3 А/дм<sup>2</sup>, являясь рентгеноаморфными, характеризуются микротвёрдостью 5,5–5,6 ГПа. Сплавы мелкокристаллические ( $i_k$  5 и 7 10 А/дм<sup>2</sup>) имеют более высокую микротвёрдость 6,0–6,2 ГПа (рисунок 3.23, кр.1).

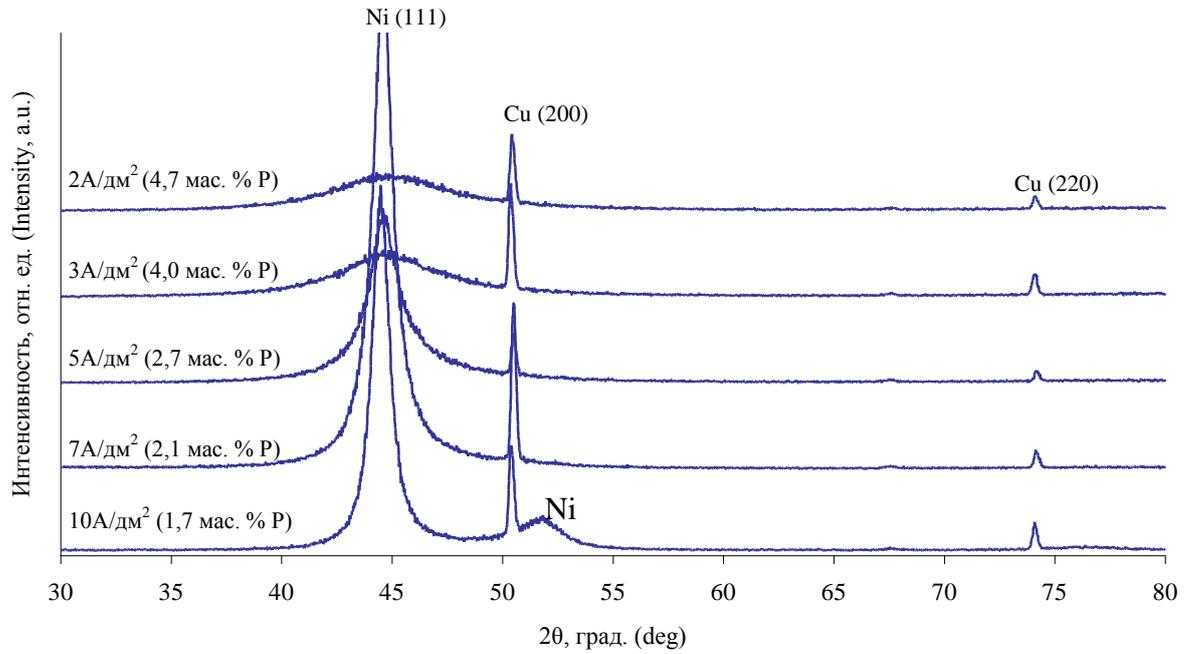


Рисунок 3.27. Рентгенограммы свежееосаждённых Ni-P сплавов (электролит №1)

После термообработки сплава на воздухе, происходит перераспределение атомов в решетке твёрдого раствора, связанное с движением вакансий. Этот процесс способствует инициированию распада твёрдого раствора с образованием новых фаз – интерметаллических соединений (фосфидов), в нашем случае преимущественно  $\text{Ni}_3\text{P}$  (рисунок 3.28).

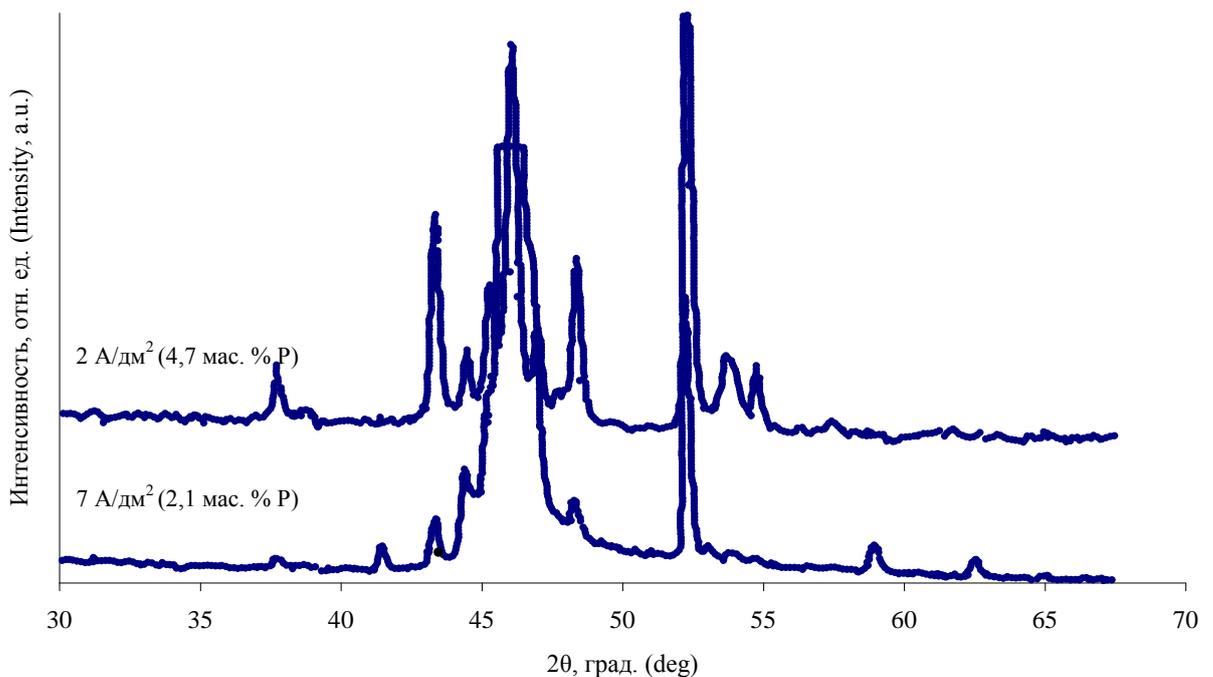


Рисунок 3.28. Рентгенограммы покрытий Ni-P после термообработки в воздушной атмосфере (электролит №1)

В работе [92, 93] авторы предполагают, что фосфор диффундирует к поверхности при повышении температуры до 400°C, там окисляется и улетучивается. Образуется поверхностный слой 20 нм, не содержащий фосфора. Поверхностный слой окисляется до NiO и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

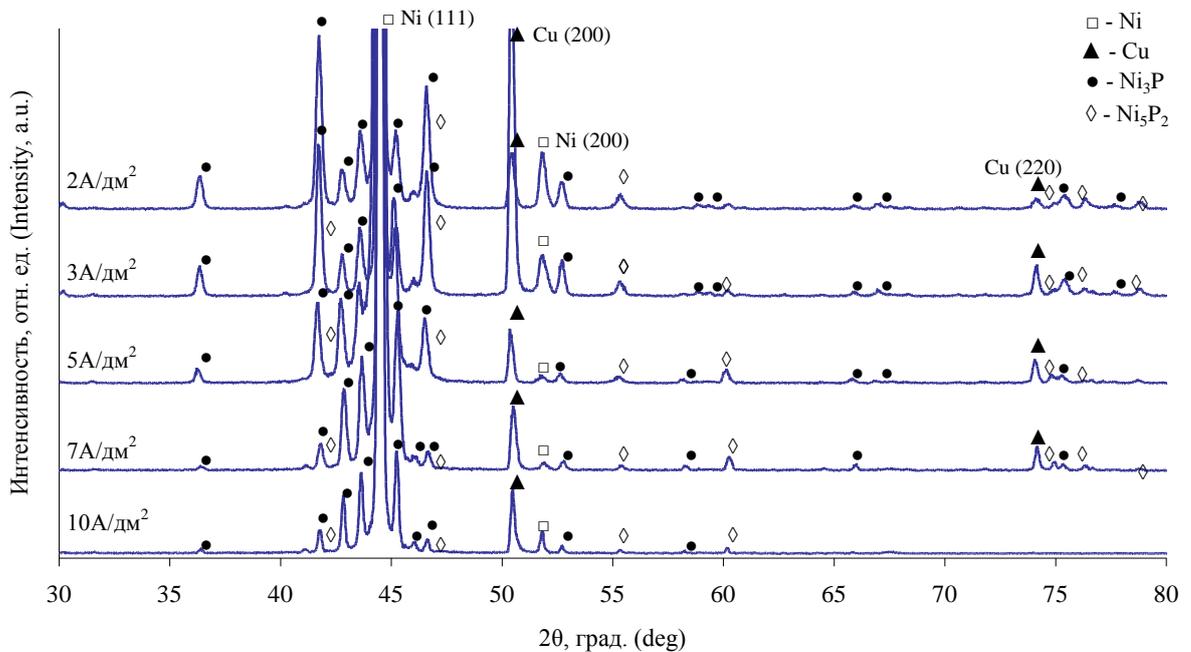


Рисунок 3.29. Рентгенограммы сплавов Ni-P после термообработки 400°C, 1 ч, вакуум (электролит №1)

После термообработки Ni-P сплавов в вакууме также происходит перераспределение атомов в решетке твёрдого раствора, связанного с движением вакансий. Происходит распад твёрдого раствора с образованием фаз фосфидов Ni<sub>3</sub>P и Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> [166,167]. На всех рентгенограммах проявляются линии металлического никеля Ni (111) и (200).

По мнению авторов [168] при повышении температуры происходит выделение фосфора по границам зерен, что способствует образованию зон, обогащенных фосфором. Выделение фазы Ni<sub>3</sub>P происходит в зонах, содержащих фосфор в количестве, превышающем эвтектическую концентрацию (11 мас.%) [168]. Фаза Ni<sub>3</sub>P, главным образом, располагается по границам зерен [169] благодаря диффузионным процессам.

Одновременное присутствие в составе сплава фазы никеля и более твёрдых фаз фосфидов никеля по данным [170] приводит к увеличению микротвёрдости сплава. Кроме того по сравнению со свежесосаждёнными сплавами размеры ОКР возрастают на порядок и соответствуют 80 – 100 нм.

### 3.3.2 Износостойкость сплава никель-фосфор

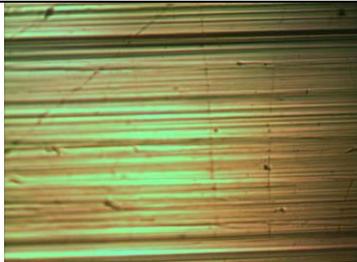
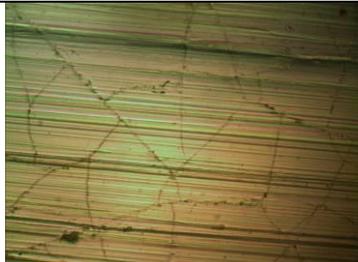
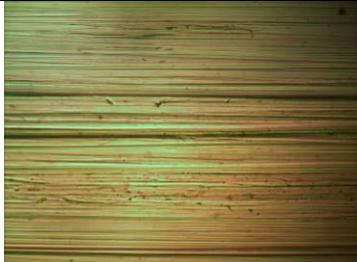
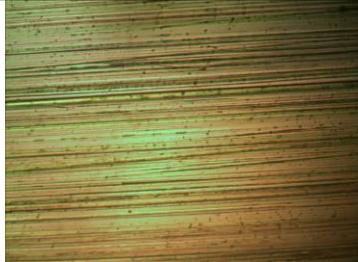
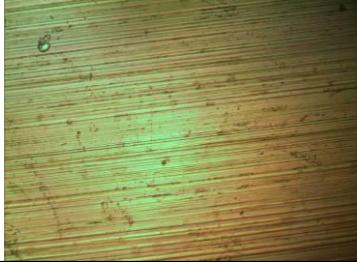
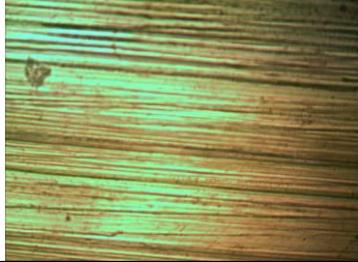
Одно из основных назначений никель-фосфорных покрытий – это повышение поверхностной твёрдости и сопротивления механическому износу. Обладая хорошей износостойкостью сплавы никеля с фосфором могут стать альтернативой хромовым покрытиям. Результаты трибологических испытаний представлены в таблице 3.15 в виде средних значений, полученных по пяти измерениям для каждого типа покрытия.

Таблица 3.15. Результаты трибологических испытаний никель-фосфорных, никелевых и хромовых покрытий

Тип покрытия	№	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$w_p$ , мас. %	До термообработки			После термообработки (400°С, 1 ч)		
				W, мкм/м	$W \times 10^8$ , м/м	$WR \times 10^{-7}$ , м/м	W, мкм/м	$W \times 10^8$ , м/м	$WR \times 10^{-7}$ , м/м
Ni-P (эл-т №5)	1	2	6,3				0,0286	2,86	3,50
	2	2	4,7	0,0251	2,51	3,98	0,0169	1,69	5,92
	3	5	4,3	0,0208	2,08	4,81	0,0170	1,7	5,88
	4	7	4	0,0177	1,77	5,65	0,0162	1,62	6,17
	5	10	2,75	0,0112	1,12	8,93	0,0147	1,47	6,80
	6	5	1,5	0,0160	1,6	6,25	0,0167	1,67	5,99
	7	7	1	0,0175	1,75	5,71	0,0160	1,6	6,25
Ni (эл-т Уоттса)	8	5	–	0,0185	1,85	5,41	0,0227	2,27	4,41
Ni (эл-т № 7)	9	5	–	0,0198	1,98	5,05			
Cr	10	50	–	0,0217	2,167	4,62			
	11	50	–	0,0241	2,413	4,14			
	12	35	–	0,0181	1,805	5,54			
	13	50	–	0,0260	2,595	3,85			

Морфология поверхностей трения проанализирована с помощью микроскопа на установке «HVS–1000» (таблица 3.16).

Таблица 3.16 Поверхность образцов после абразивного изнашивания

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$w_p$ , мас. %	До термообработки	После термообработки (400 <sup>0</sup> С, 1 ч)
2	6,3		
5	4,3		
7	4,0		
10	2,75		

Исследование поверхностей показало, что происходит абразивное изнашивание покрытия сплавом никель-фосфор по механизму микрорезания и многократного пластического деформирования. На это указывает наличие характерных следов микрорезания в виде борозд, ориентированных в направлении движения абразивных зёрен (таблица 3.16), а также содержание в продуктах изнашивания большого количества микростружки, образующейся в процессе одноактного отделения микрообъёма металла под воздействием

абразивного зерна. В работе [171], выполненной в ВИАМ, авторы предполагают, что поверхность никель-фосфорного покрытия в основном подвергается окислительному изнашиванию с усталостным разрушением оксидов никеля.

Увеличение содержания фосфора в сплаве изначально приводит к уменьшению интенсивности изнашивания, а затем к резкому росту. Минимальное значение интенсивности изнашивания, т.е. максимальная износостойкость, наблюдается при содержании фосфора в покрытии 2–3 мас.% (рисунок 3.26).

После термической обработки величина износа снизилась для всех покрытий, предположительно за счёт образования твёрдой фазы фосфида никеля (таблица 3.15, рисунок 3.30).

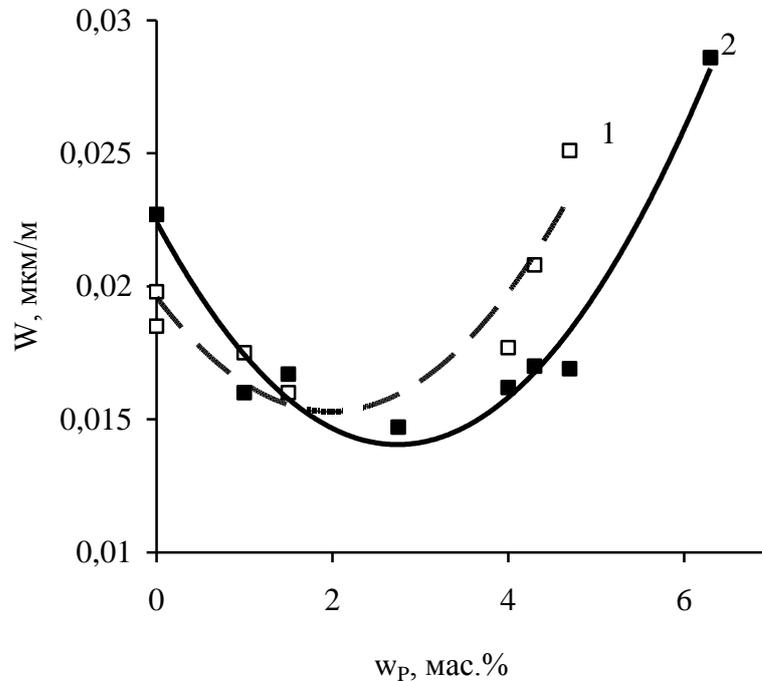


Рисунок 3.30. Зависимость интенсивности изнашивания поверхности от состава сплава никель-фосфор до термообработки (кр.1) и после термообработки (кр.2)

Для сравнения износостойкости никель-фосфорных покрытий с хромовыми покрытиями были проведены трибологические испытания хромовых покрытий, осаждённых из электролита состава:  $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л при  $t$  50–55<sup>0</sup>С.

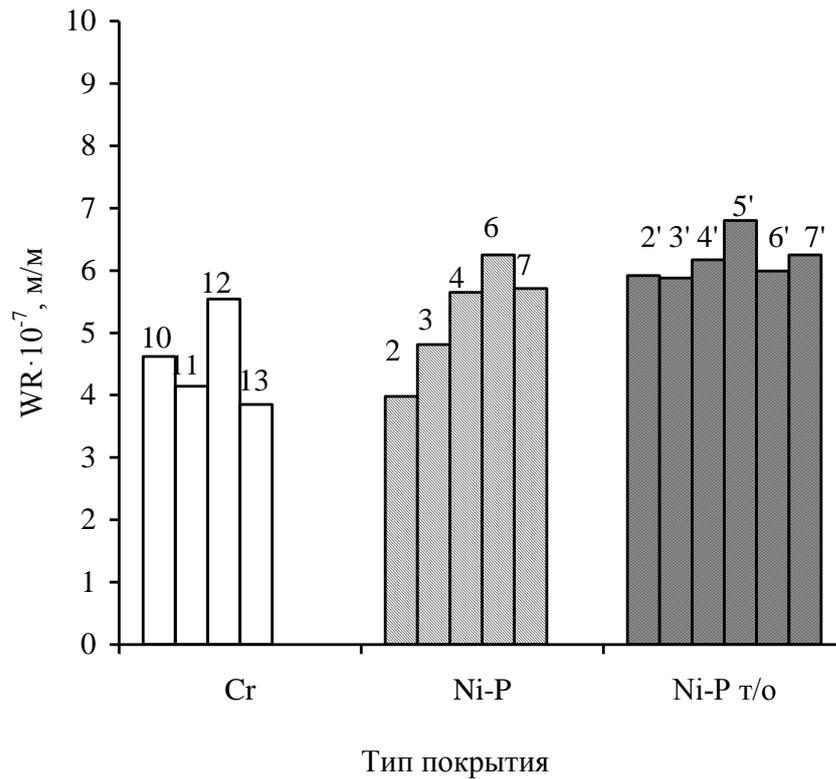


Рисунок 3.31. Износостойкость сплава никель-фосфор (1–4,7 мас.% P) до и после термообработки при 400<sup>0</sup>C в воздушной атмосфере в сравнении с хромовыми покрытиями (номер образца на гистограмме соответствует номеру в таблице 3.15)

Как видно из сравнительной диаграммы (рисунок 3.31) покрытия интерметаллическим сплавом никеля с фосфором не уступают по износостойкости хромовым покрытиям, а порой даже превышают износостойкость хрома, осаждённого в указанных выше условиях.

### 3.4. Коррозионные свойства сплава никель-фосфор

#### 3.4.1. Собственная коррозионная стойкость сплава никель-фосфор

Сплавы никеля с фосфором, согласно литературным данным, обладают повышенной коррозионной стойкостью [3]. Были проведены коррозионные испытания сплава никель-фосфор различными методами в сравнении с никелевыми покрытиями, полученными из аналогичного по составу сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита. Собственная коррозионная стойкость сплава никель-фосфор и его способность пассивироваться исследована методами

поляризационных измерений в растворе 1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и гравиметрическим методом, описанными в разделе 2.6.1.

### 3.4.1.1 Анодные потенциодинамические поляризационные кривые растворения сплава никель-фосфор

Анодные поляризационные кривые растворения покрытий никеля и сплава никель-фосфор, полученных при различных условиях электролиза, в 1н серной кислоте представлены на рисунках 3.32–3.34. Площадь исследуемого образца  $1 \text{ см}^2$ . Толщина нанесенного покрытия составляла 30 мкм. Характерные точки приведены в таблице 3.17.

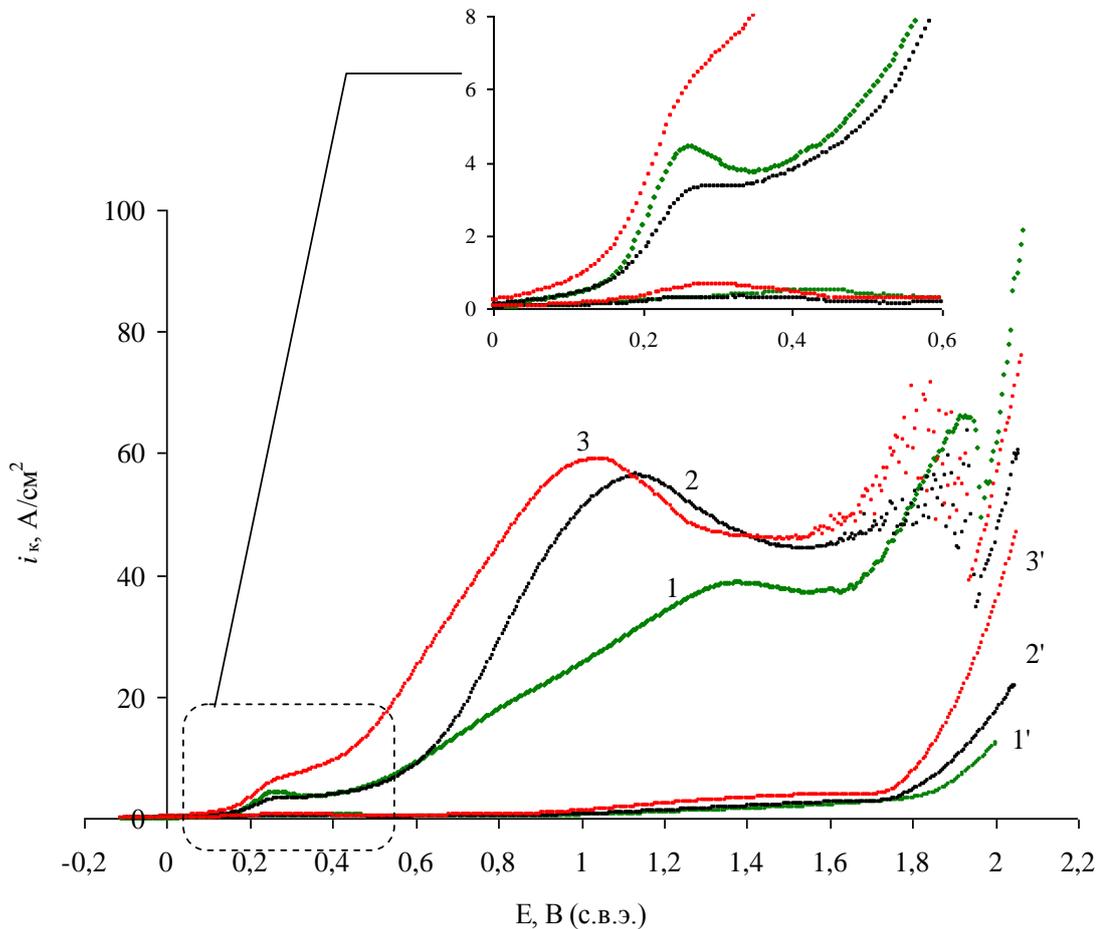


Рисунок 3.32. Анодные поляризационные кривые растворения сплава Ni-P в 1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , полученного из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита № 1 до (кр.1–3) и после термообработки (кр.1'–3') при  $i_k, \text{ А/дм}^2$ : 2 (кр.1); 5 (кр.2); 7 (кр.3)

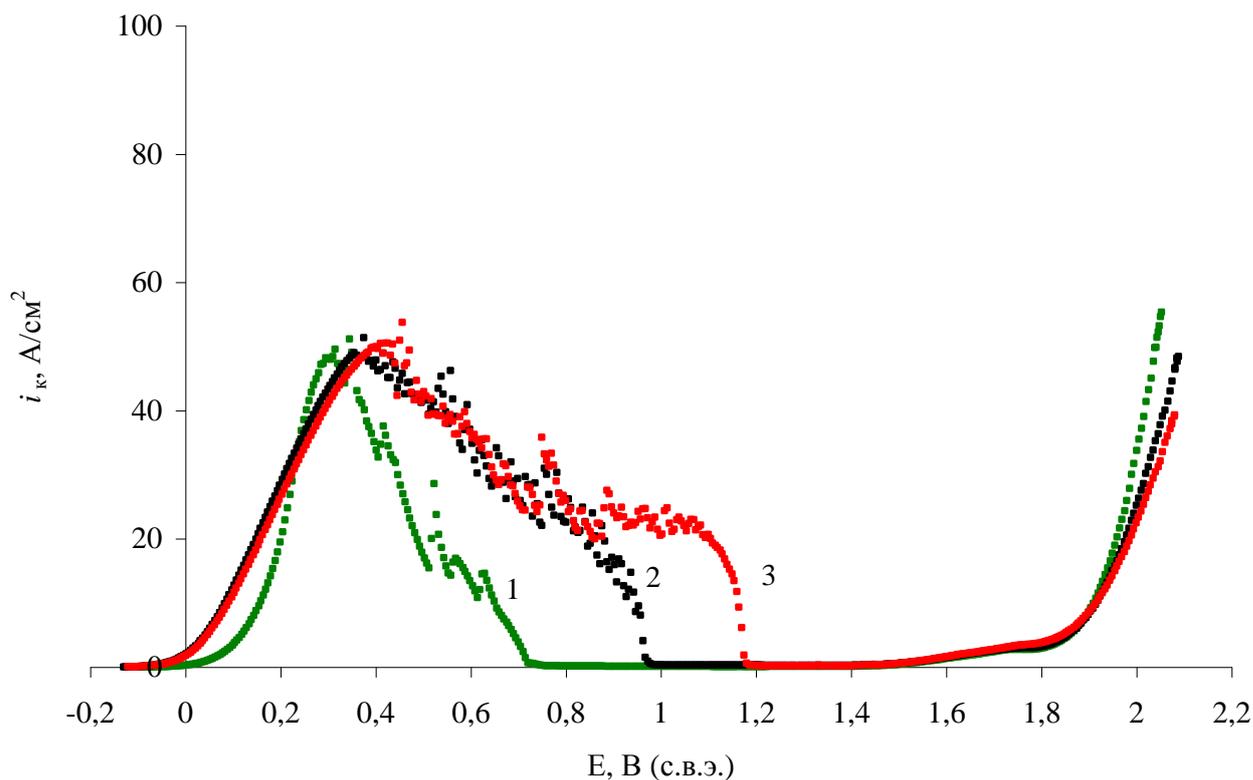


Рисунок 3.33. Анодные поляризационные кривые растворения никелевого покрытия, полученного из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита №7 при  $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>: 2 (кр.1); 5 (кр.2); 7 (кр.3)

Кривая растворения сплава никель-фосфор имеет вид, не характерный для чистого никеля (рисунки 3.32, 3.33). Практически отсутствует зона пассивного состояния. Однако наблюдается характерная «критическая точка», потенциал которой не соответствует  $i_{\text{крит}}$  растворения никеля. С понижением содержания фосфора в сплаве критический ток пика растёт, а потенциал сдвигается в область менее положительных значений (таблица 3.17).

На анодных поляризационных кривых растворения никелевых осадков наблюдается пик, которому соответствует критический ток  $i_{\text{крит}}$  50,5–51,4 А/дм<sup>2</sup> (рисунок 3.33). С ростом катодной плотности тока осаждения никеля происходит смещение потенциала пика в сторону более положительных значений от 0,345 до 0,424 В. Для покрытий Ni уменьшается область пассивного состояния от 0,719 до 0,278 В с увеличением катодной плотности тока  $i_k$  осаждения покрытия (таблица 3.17).

Таблица 3.17. Характерные точки анодных поляризационных кривых растворения никелевых покрытий и сплавом никель-фосфор (до и после термообработки в воздушной атмосфере) в 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Покрытие	$i_k$ А/дм <sup>2</sup>	$w_p$ мас. %	Естац, В (с.в.э.)	Начало пассивации		Полная пассивация		Область потенциалов пассивного состояния
				$i_{н.п.}$ , А/дм <sup>2</sup>	$E_{н.п.}$ , мВ (с.в.э.)	$i_{п.п.}$ , А/дм <sup>2</sup>	$E_{п.п.}$ , В (с.в.э.)	$\Delta E_{пас.сост.}$ , В
Ni-P	2	4,7	-0,110	38,9	1,373			
	5	2,5	-0,114	56,2	1,124			
	7	2,1	-0,123	59,0	1,029			
Ni-P (т/о)	2	4,7	-0,059	0,51	0,436	0,26	0,609	0,173
	5	2,5	-0,103	0,3	0,321	0,2	0,437	0,223
	7	2,1	-0,112	0,65	0,284	0,3	0,245	0,358
Ni	2	—	-0,106	51,2	0,345	0,29	0,750	0,719
	5		-0,142	51,4	0,375	0,58	0,977	0,516
	7		-0,133	50,5	0,424	0,42	1,185	0,278

На анодных поляризационных кривых растворения осадков Ni-P после термообработки (таблица 3.17) наблюдаются пики, максимальный ток которых на два порядка ниже, чем у свежесосаждённого сплава и изменяется в интервале от 0,3 до 0,65 А/дм<sup>2</sup>. Далее идет небольшая область пассивного состояния, а затем наблюдается повышение скорости растворения покрытия.

На кривых растворения сплава никель-фосфор после термообработки, осаждённого при  $i_k$  2, 5 и 7 А/дм<sup>2</sup>, фиксируется область пассивного состояния, которая отсутствует на анодных поляризационных кривых, снятых для свежесосаждённого сплава.

### 3.4.1.2 Определение потенциала и тока коррозии с помощью анодных и катодных поляризационных кривых

Анодные и катодные поляризационные кривые в 1н растворе  $H_2SO_4$  на покрытиях Ni (электролит №7,  $i_k$  5 А/дм<sup>2</sup>) и сплава Ni-P (электролит №1,  $i_k$  5 А/дм<sup>2</sup>), представлены на рисунках 3.34 и 3.35. Кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью наложения потенциала 2 мВ/с. Площадь исследуемых образцов 1см<sup>2</sup>. Толщина покрытий Ni и сплава Ni-P составляла около 30 мкм.

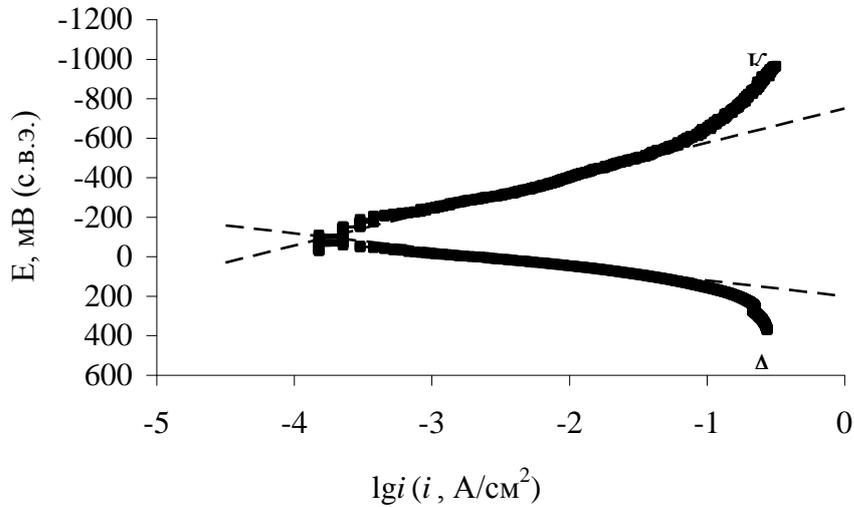


Рисунок 3.34. Анодная и катодная поляризационные кривые в 1н  $H_2SO_4$  на никелевом покрытии

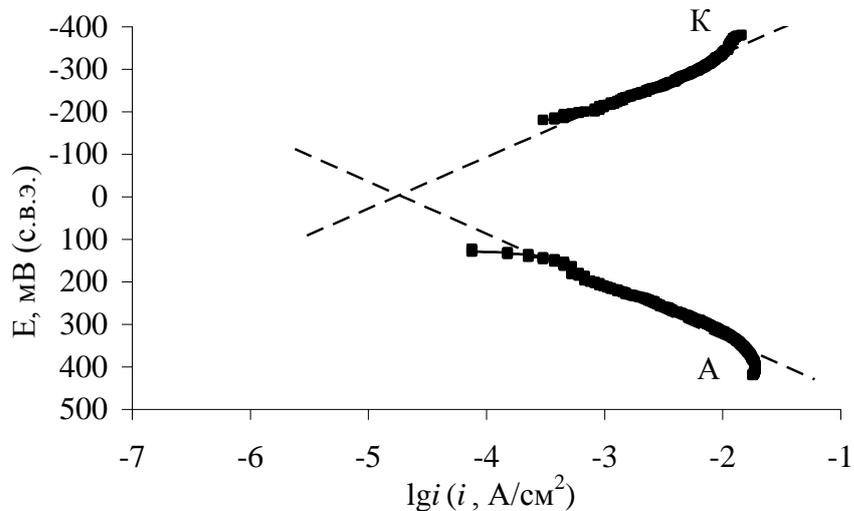


Рисунок 3.35. Анодная и катодная поляризационные кривые в 1н  $H_2SO_4$  на покрытии сплавом Ni-P

Экстраполяцией линейных участков поляризационных кривых определили потенциал и ток коррозии никелевых покрытий и покрытий сплавом Ni-P. Результаты, представленные в таблице 3.18, показывают, что наименьший ток коррозии в 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> характерен для покрытий сплавом Ni-P, т.е. сплав никель-фосфор обладает более высокой коррозионной стойкостью в растворе серной кислоты.

Таблица 3.18. Основные характеристики коррозионного процесса никелевого покрытия в растворе 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Вид покрытия	E <sub>кор</sub> , В (с.в.э.)	i <sub>кор</sub> , А/см <sup>2</sup>
Никелевое	-0,100	2,5·10 <sup>-4</sup>
Сплав Ni-P	-0,077	2·10 <sup>-5</sup>

#### 3.4.1.3 Определение скорости коррозии покрытий сплавом никель-фосфор гравиметрическим методом

Из электролита №1 получали плёнки сплава никель-фосфор толщиной 30 мкм, которые отделяли от Ti-основы (п. 2.6.1.3). Далее плёнки помещали в растворы с 1н кислотами и спустя 24 часа определяли убыль массы плёнок, рассчитывали коэффициент изменения массы K<sub>м</sub><sup>-</sup> и i<sub>кор</sub> (таблица 3.19).

Таблица 3.19. Результаты гравиметрического метода

Коррозионная среда (1н)	Убыль массы Δm, г	Показатель изменения массы K <sub>м</sub> <sup>-</sup> , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	i <sub>кор</sub> , А/см <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0063	0,4375	0,40·10 <sup>-4</sup>
	0,0098	0,6806	0,62·10 <sup>-4</sup>
HCl	0,0242	1,6806	1,53·10 <sup>-4</sup>
	0,0197	1,3681	1,25·10 <sup>-4</sup>
HNO <sub>3</sub>	0,055	3,8194	3,49·10 <sup>-4</sup>
	0,066	4,5833	4,19·10 <sup>-4</sup>

Через сутки на плёнках были обнаружены продукты коррозии тёмного цвета. Предположительно это происходит из-за включения фазы сульфида никеля (NiS) в покрытия. Из таблицы 3.19. видно, что из трёх рассматриваемых коррозионных сред, сплав Ni-P наиболее коррозионностоек в серной кислоте, где  $i_{кор}$  наименьший. Самой же агрессивной средой для покрытия сплавом Ni-P является 1н HNO<sub>3</sub>.

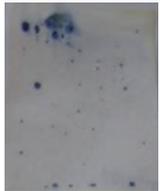
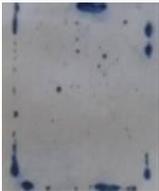
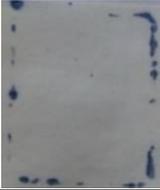
### 3.4.2 Защитная способность сплава никель-фосфор

#### 3.4.2.1 Определение пористости покрытий

Пористость покрытий имеет значительную роль, так как в гальванической паре сплав Ni-P | сталь сплав является катодным покрытием и, следовательно, может защищать сталь лишь при условии отсутствия оголённых участков и пор. Поэтому для защиты стальных деталей необходимо получать покрытия с минимальной пористостью.

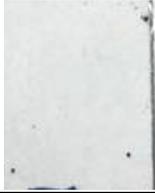
При определении пористости покрытия сплавом Ni-P его осаждали на сталь 08кп ОМ из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита №1 при разных плотностях тока и различной толщины. Пористость определяли визуально, результаты представлены в таблицах 3.20 и 3.21.

Таблица 3.20. Влияние катодной плотности тока осаждения сплава Ni-P на пористость покрытий (электролит №1)

Толщина покрытия $\delta$ , мкм	Пористость покрытий, полученных при $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>			
	2	5	7	10
24				
48				

При увеличении плотности тока электроосаждения сплава и толщины покрытия (таблица 3.20) количество пор сокращается. При 2 и 5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается питтинг. При катодной плотности тока 7 и 10 А/дм<sup>2</sup> следы коррозии по кромке образца.

Таблица 3.21. Влияние толщины покрытия на пористость сплава Ni-P, осаждённого при 5 А/дм<sup>2</sup>

Пористость			
δ=12 мкм		δ=24 мкм	
			
δ=36 мкм		δ=48 мкм	
			
δ=60 мкм			
			

Как видно из таблицы 3.21, чем больше толщина покрытия, тем менее оно пористо. При плотности тока 5 А/см<sup>2</sup> на покрытиях толщиной 12, 24 и 36 мкм поры появились практически по всей площади образца. У покрытий толщиной 48 и 60 мкм поры имеются лишь по кромкам образца.

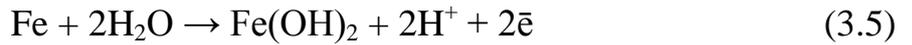
#### 3.4.2.2 Определение контактных токов системы сталь – покрытие никель-фосфор

Как уже говорилось ранее, по отношению к стали сплав никель-фосфор является катодным покрытием. Так как покрытие сплавом никель-фосфор может быть пористым и его потенциал отличается от электродного потенциала

основного металла (стали), возникает контактный ток в системе металл основы – металл покрытия [143, 144]. Вследствие чего в растворе 0,1н NaCl на металле покрытия протекает следующая катодная реакция:



Тогда как на металле основы в порах защитного покрытия протекает анодная реакция:



и следующая химическая реакция:



Было проведено несколько серий испытаний. опыты проводили в одинаковой среде в растворе 0,1н NaCl (рН 6,58). Покрытия различной толщины осаждали на сталь 08кп ОМ из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита №1(Ni-P) и №7(Ni) при 5 А/дм<sup>2</sup>. Для каждого испытуемого образца проводили минимум три независимых опыта. В течение шестичасового опыта записывали установившиеся потенциалы системы сталь–покрытие (приложение 2). Располагая данными о стационарных значениях потенциалов контактируемых металлов и катодной поляризационной кривой, построили поляризационную диаграмму коррозии для системы сталь – покрытие Ni-P (рисунок 3.36).

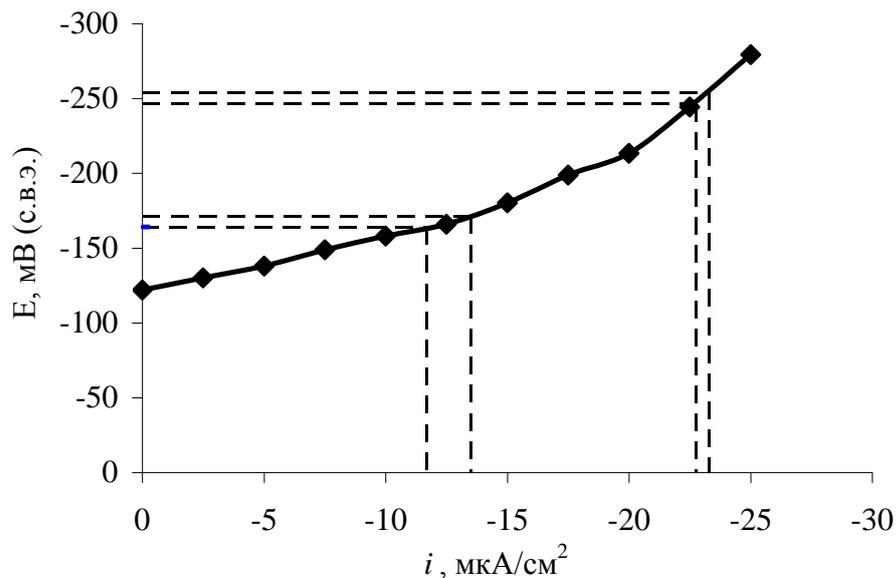


Рисунок 3.36. Поляризационная диаграмма коррозии системы сталь – покрытие никель-фосфор в 0,1 н NaCl. Покрытие получено при  $i_k$  5 А/дм<sup>2</sup>

Зависимость плотностей контактных токов от толщины покрытия сплавом никель-фосфор ( $\delta$  12, 24, 36, 48, 60 мкм) представлена на рисунке 3.37. Также проводили сравнение  $i_{\text{конт}}$  в системе сталь – никелевое покрытие и сталь – покрытие сплавом никель-фосфор толщиной 12, 24, 48 и 60 мкм.

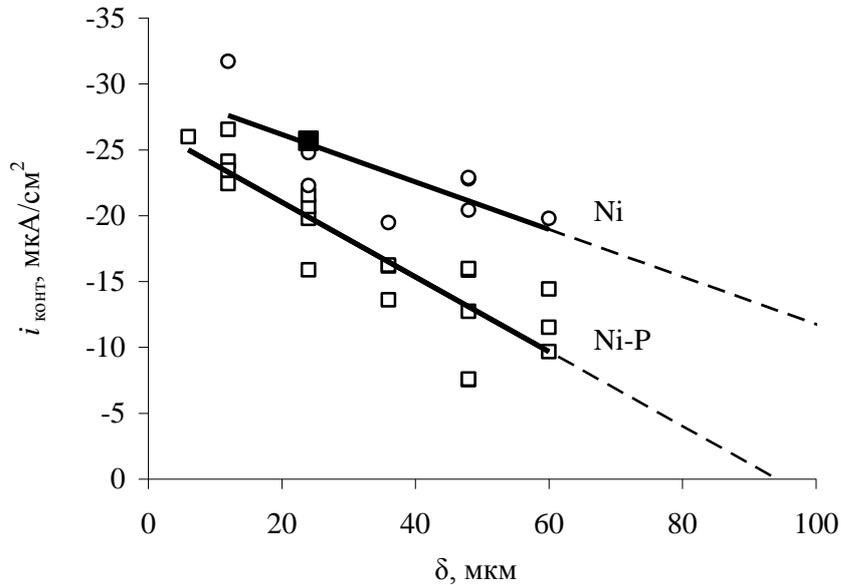


Рисунок 3.37. Зависимость плотности контактного тока системы сталь – покрытие никель-фосфор и сталь – никелевое покрытие от толщины покрытия

Как видно из рисунка 3.37, плотность контактного тока снижаются с увеличением толщины покрытия Ni-P, что обусловлено уменьшением его пористости. Определенная таким образом контактная плотность тока характеризует защитную способность покрытия и является показателем пористости.

### 3.5. Катодный и анодный процессы при электроосаждении сплава никель-фосфор

#### 3.5.1 Катодные поляризационные кривые

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью наложения потенциала 2 мВ/с при температуре 50<sup>0</sup>С в электролитах с одинаковым значением концентраций сульфата никеля, соляной и аминокислоты: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,5М; HCl – 0,1М; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH – 0,2М. Построены

катодные суммарные и парциальные поляризационные кривые выделения Ni и H<sub>2</sub> (рисунки 3.38–3.40).

Введение в сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит никелирования гипофосфита натрия (рисунок 3.38) приводит к смещению поляризационной кривой в область менее отрицательных значений потенциала. Деполяризация катодного процесса связана с эффектом сплавообразования, приводящим к снижению эффективной энергии активации по сравнению с «чистым» никелем. По данным В.С. Вахидова [32] эффективная энергия активации падает до 15 ккал/моль при введении гипофосфита натрия в сульфатный электролит с борной кислотой по сравнению с эффективной энергией активации при электроосаждении никеля из сульфатного электролита.

Садаков Г.А. считает, что адсорбированные молекулы фосфорноватистой кислоты или ее анионы диссоциируют у поверхности катода и повышают кислотность раствора. Это является причиной деполяризации катодного процесса ( $K_{\text{дисс}}=1,9 \cdot 10^{-2}$ ) [162].

Введение SLS в электролит для осаждения сплава никель-фосфор приводит к незначительному смещению поляризационной кривой в область более отрицательных значений потенциала (рисунок 3.38, кр. 2). А совместное присутствие в электролите для осаждения сплава SLS и сахарина (кр.3) несколько смещает суммарную катодную поляризационную кривую в область более отрицательных значений потенциала и к увеличению поляризуемости катодного процесса. Данный эффект является положительным с точки зрения рассеивающей способности, так как приводит к увеличению показателя рассеивающей способности по току.

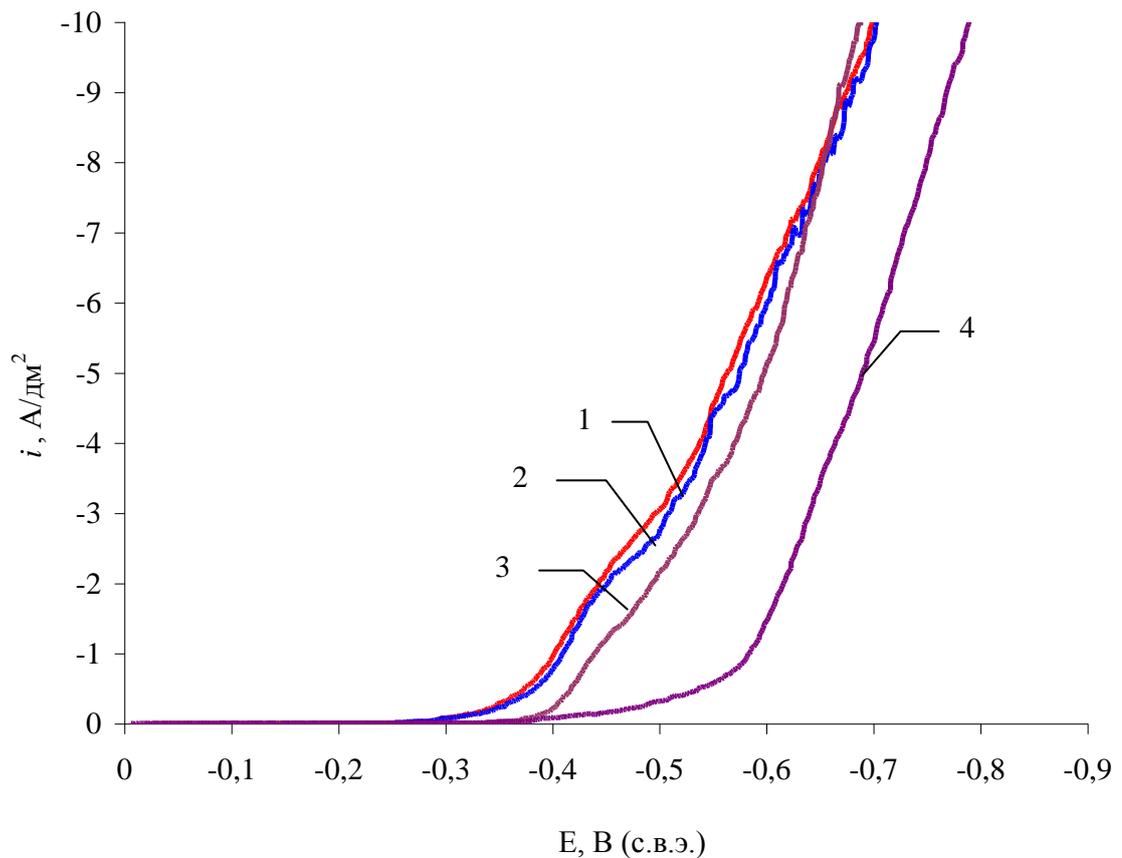


Рисунок 3.38. Катодные суммарные поляризационные кривые выделения Ni и сплава Ni-P и H<sub>2</sub> из электролитов: №6 без добавок (кр.1), с добавкой 0,1г/л SLS (кр.2), №1 с добавками 0,1г/л SLS и 2 г/л сахарина (кр.3); №7 Ni и H<sub>2</sub> с добавками 0,1г/л SLS и 2 г/л сахарина (кр. 4)

Парциальные поляризационные кривые выделения сплава Ni-P располагаются близко к суммарным кривым выделения сплава и водорода (рисунок 3.39). Парциальные поляризационные кривые выделения никеля в сплав практически совпадают с парциальными поляризационными кривыми сплава. Поскольку сплав содержит от 1,7 до 4,7 мас.% P парциальная кривая выделения фосфора на данном рисунке практически совпадает с осью абсцисс.

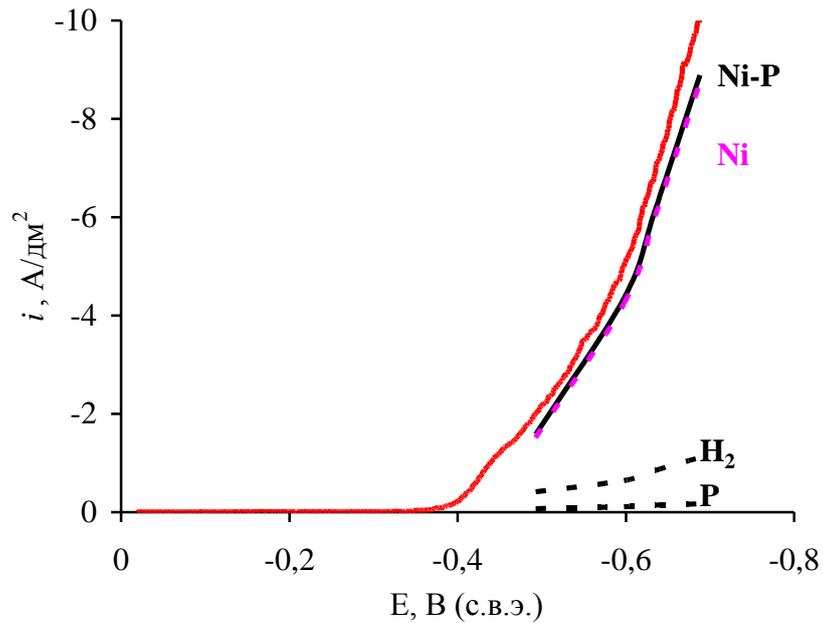


Рисунок 3.39. Катодная суммарная поляризационная кривая выделения сплава Ni-P и  $\text{H}_2$  из электролита №1 с добавками 0,1г/л SLS и 2 г/л сахарина – кр.1 и парциальные поляризационные кривые выделения Ni-P, Ni, P и  $\text{H}_2$

Значительное влияние на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор оказывает концентрация хлорид-ионов (рисунок 3.40).

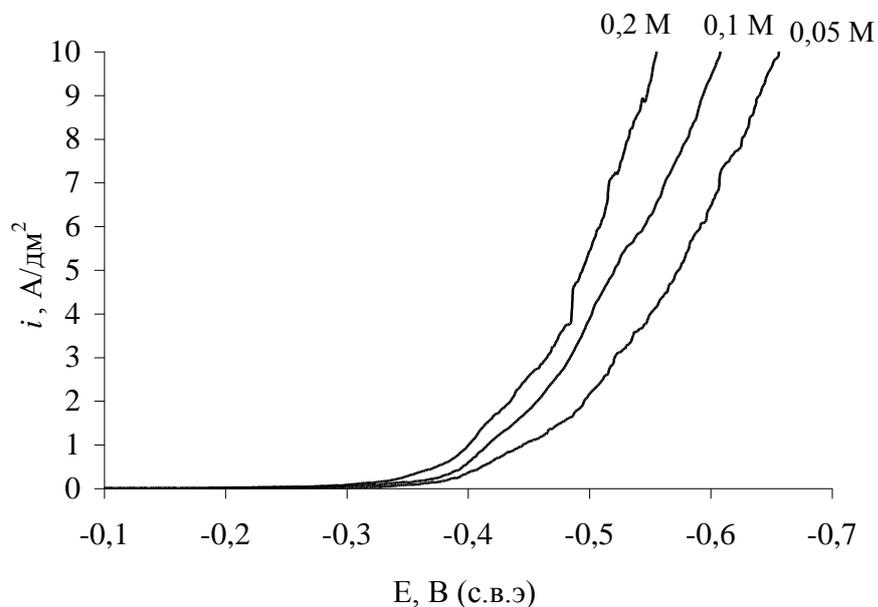


Рисунок 3.40. Суммарные катодные поляризационные кривые выделения сплава никель-фосфор и водорода из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов №3 с различной концентрацией хлорид-иона

Так с увеличением концентрации  $C(\text{Cl}^-)$  в электролите электроосаждения сплава от 0,05М до 0,1М происходит деполяризация катодного процесса на 0,053 В и от 0,1 до 0,2М — на 0,027 В (при 5 А/дм<sup>2</sup>). Деполяризующее действие ионов хлора на процесс осаждения сплава никель-фосфор усиливается при увеличении плотности тока (рисунок 3.40), что согласуется с данными, приведёнными в работе [56].

### 3.5.2. Анодные поляризационные кривые

Анодная поляризационная кривая растворения никеля в электролите № 1 имеет пик, соответствующий  $i_a=3\text{А/дм}^2$  и  $E=0,304\text{В}$ . Это означает, что до 3 А/дм<sup>2</sup> никелевый анод может растворяться при потенциалах активного растворения, а при более высоких плотностях тока растворение никелевого анода протекает при потенциалах питтингообразования (рисунок 3.41).

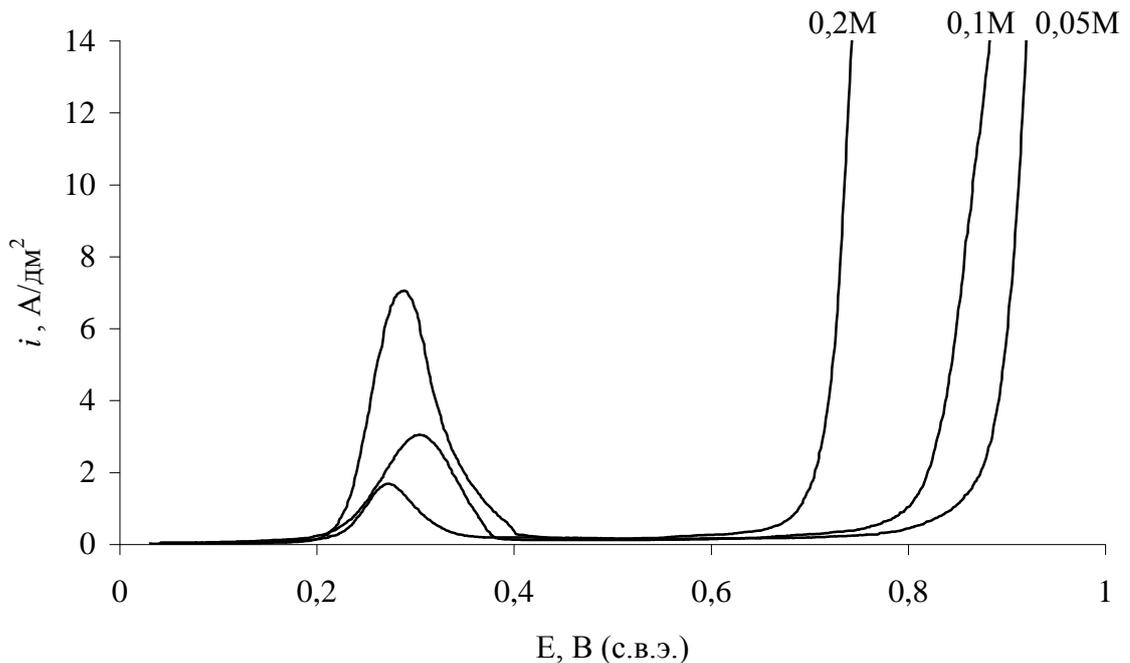


Рисунок 3.41. Анодные поляризационные кривые растворения никеля в электролите №1 осаждения сплава никель-фосфор с различной концентрацией хлорид-ионов

Введение хлорид-иона оказывает влияние на анодный процесс. Как видно из рисунка 3.41 увеличение  $C(\text{Cl}^-)$  от 0,05М до 0,2М приводит к увеличению тока

начала пассивации от 1,69 до 7,06 А/дм<sup>2</sup> (таблица 3.20). При этом уменьшается область пассивного состояния от 0,43 до 0,24 В.

Таблица 3.20. Характерные точки анодных поляризационных кривых растворения никеля в электролите осаждения сплава никель-фосфор с различными концентрациями СГ

С(СГ), М	Начало пассивации		Полная пассивация		Е <sub>питт.</sub> , В	Область потенциалов пассивного состояния
	і <sub>н.п.</sub> , А/дм <sup>2</sup>	Е <sub>н.п.</sub> , В (с.в.э.)	і <sub>п.п.</sub> , А/дм <sup>2</sup>	Е <sub>п.п.</sub> , В (с.в.э.)		ΔЕ <sub>пас.сост.</sub> , В
0,05	1,69	0,271	0,159	0,360	0,788	0,428
0,1	3,05	0,304	0,136	0,384	0,750	0,366
0,2	7,06	0,288	0,22	0,404	0,648	0,244

Анодный выход по току никеля при потенциалах питтингообразования составляет ~ 100%, в процессе электролиза образуется анодный шлам.

### 3.6 Электрическая проводимость электролитов

При электроосаждении никеля и его сплавов увеличению электропроводности ( $\kappa$ ) уделяется особое внимание как одному из способов повышения равномерности распределения металла по поверхности катода и снижения напряжения на электролизере. Электропроводность была изучена в электролите №1 осаждения сплава Ni-P и в электролите никелирования №7. Значения электропроводности представлены в таблице 3.21.

Введение гипофосфита натрия в электролит никелирования приводит к повышению электрической проводимости. Это показано и при расчёте ионного состава электролитов. С введением гипофосфита натрия в электролит никелирования уменьшается доля нейтральных частиц в растворе, а доля

заряженных частиц возрастает, что и приводит к повышению электропроводимости.

Таблица 3.21. Зависимость электрической проводимости, поляризуемости и рассеивающей способности электролитов от катодной плотности тока

№ электро- лита	$i_k$ , А/см <sup>2</sup>	$\left  \frac{dE}{di} \right $ , Ом·см <sup>2</sup>	$\alpha$ , См·см <sup>-1</sup>	$R_i$ , см
1	2	4,52	0,040	0,181
	5	2,64		0,106
	7	1,86		0,074
7	2	2,57	0,033	0,085
	5	2,48		0,082
	7	2,14		0,071

Был рассчитан показатель рассеивающей способности по току  $R_i$  для электролитов №1 и №7 при различных плотностях тока (таблица 3.21).

Показатель  $R_i$  для электролита осаждения сплава больше, чем для электролита никелирования при всех катодных плотностях тока, что обусловлено большими величинами  $\alpha$  и поляризуемости для электролита осаждения сплава.

Хлорид-ионы играют важную роль как в электролитах никелирования, так и в электролитах осаждения сплава никель-фосфор (рисунок 3.42).

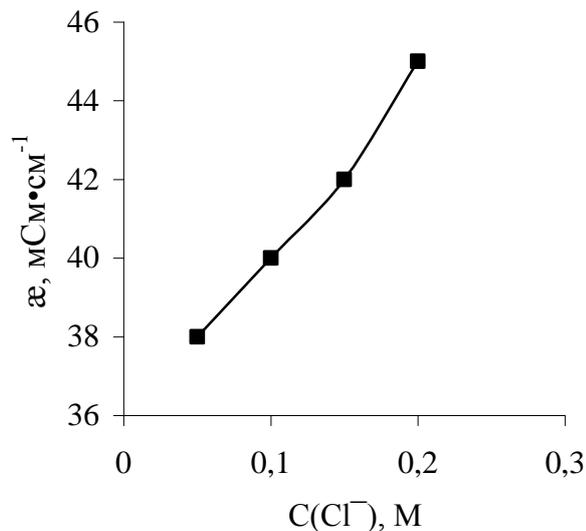


Рисунок 3.42. Зависимость электропроводимости электролита осаждения сплава №1 от концентрации  $\text{Cl}^-$

Введение хлорид-ионов приводит к увеличению электропроводимости растворов, а также к активации анодов.

Введение аминокислоты в электролит осаждения сплава никель-фосфор несколько снижает ее электропроводимость, а увеличение концентрации аминокислоты от 0,1 до 0,3 практически не влияет на  $\kappa$  (таблица 3.22).

Таблица 3.22. Влияние компонентов раствора на электропроводимость

№	Состав растворов				$\kappa_{20^\circ\text{C}}$ мСм·см <sup>-1</sup>	$\kappa_{50^\circ\text{C}}$ мСм·см <sup>-1</sup>
	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	HCl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH		
1	0,5	0,1	0,05	–	34	48
2	0,5	0,1	0,05	0,1	30	44
3	0,5	0,1	0,05	0,2	30	44
4	0,5	0,1	0,05	0,3	29	43
5	0,5	0,1	0,05	0,4	28	42
6	0,5	0,1	–	0,2	36	42

Согласно расчётному ионному составу, при введении глицина доля нейтральных комплексов уменьшается, однако данные об электропроводимости этого не подтверждают. Вероятнее всего, как говорилось ранее, процесс комплексообразования никеля с аминокислотой протекает в прикатодном пространстве в процессе электролиза.

### 3.7 Исследование стабильности процесса электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного 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. В электролитах осаждения сплава никель-фосфор в результате химических и электрохимических реакций происходит расход гипофосфита натрия. В результате этого уменьшается количество включаемого в осадок фосфора, что сказывается на микротвёрдости и защитной способности никель-фосфорных покрытий. Также в результате

окисления гипофосфит-ионов происходит постепенное накопление фосфитов и выпадение их в осадок при достижении предела растворимости [2]. Поэтому важной характеристикой разрабатываемых процессов для нанесения гальванических покрытий является стабильность электролита в процессе его эксплуатации.

Растворимость соединений фосфит-иона с никелем как показано в ранее проведенных работах для ацетатно-хлоридных [76] и сульфатно-сукцинатно-хлоридных электролитов [77] зависит от  $pH_0$  электролита. В более кислых растворах увеличивается предел растворимости фосфитов, после которого происходит выпадение твёрдой фазы.

Наиболее важную роль в электролитах осаждения сплава никель-фосфор имеет концентрация ионов водорода [32]. Так как в процессе электролиза происходит снижение кислотности прикатодной зоны, в электролиты осаждения сплава никель-фосфор добавляют буферизирующие добавки и контролируют кислотность электролита. Корректировку pH до значения 2,3 проводили после каждых прошедших 5 А·ч/л серной кислотой, разбавленной 1:4 (рисунок 3.43).

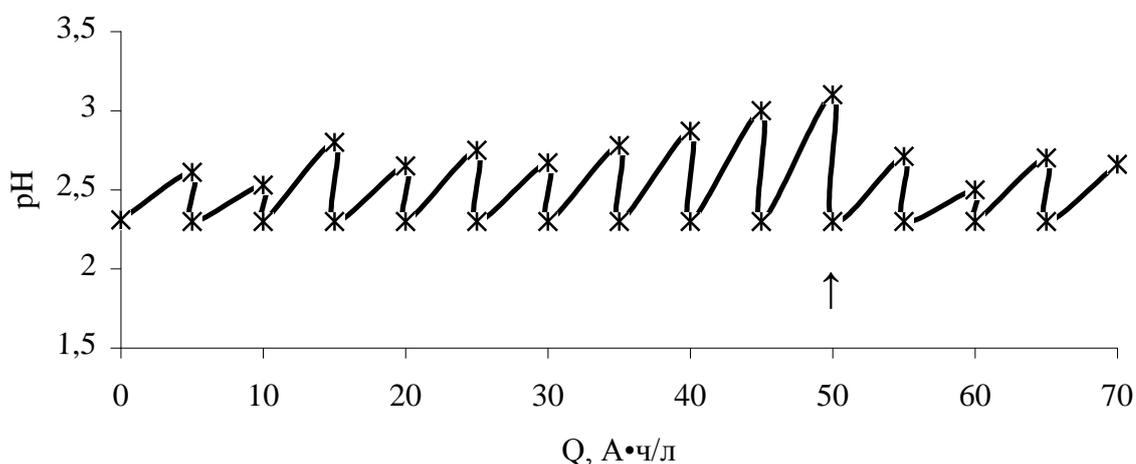


Рисунок 3.43. Зависимость конечного pH электролита №1 после каждых прошедших 5 А·ч/л электричества от суммарного количества прошедшего электричества. ↑ – корректировка по аминокислоте

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.  $\Delta pH$  составляло 0,3–0,5 ед. После

прохождения 45 А·ч/л интервал изменения  $\Delta pH$  увеличился до 0,7 ед., поэтому провели корректировку электролита по буферирующей добавке – аминокусусной кислоте ( $1/2$  исходной концентрации) (рисунок 3.43).

Полученные данные о стабильности кислотности можно сопоставить с данными для сульфатно-сукцинатно-хлоридного электролита осаждения сплава никель-фосфор. Корректировку pH электролита в работе [8] производили каждые 2,5 А·ч/л и  $\Delta pH$  составляла 0,2–0,45 ед. Аминокусусная кислота в сравнении с янтарной кислотой лучше стабилизирует кислотность электролита.

Так как анодный выход по току 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 (рисунок 3.44). Снижение концентрации по никелю до 0,48 М вероятнее всего происходило за счёт уноса электролита с образцами и анодными чехлами, а также в результате корректировки объёма электролита дистиллированной водой. Изменение концентрации никеля в данном интервале практически не влияет на свойства осадков сплава никель-фосфор, как показано в работе [11].

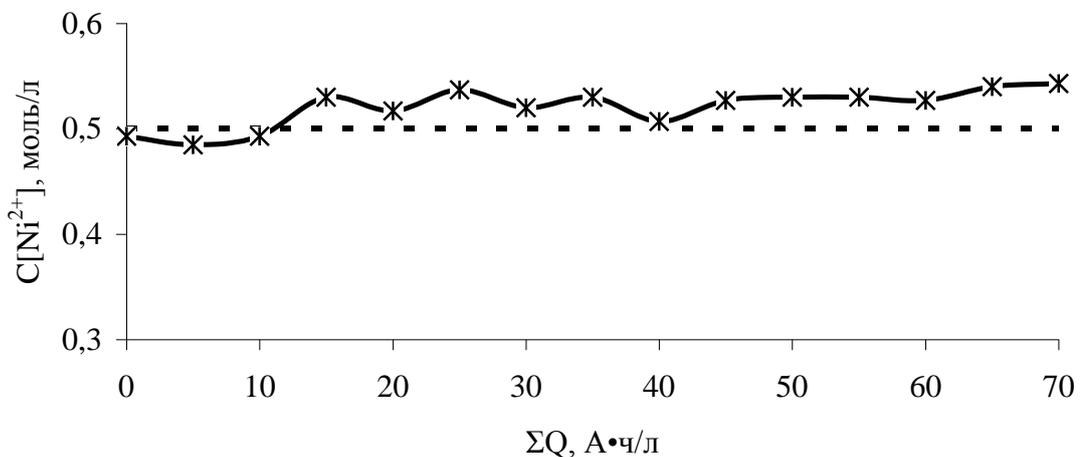


Рисунок 3.44. Влияние количества прошедшего электричества на концентрацию ионов никеля в электролите №1

Одной из причин, вызывающих изменение качества покрытий сплавом никель-фосфор и его химического состава является необратимое разложение гипофосфита натрия, в результате которого в электролите происходит накопление

фосфит-ионов ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ). Образование труднорастворимых фосфитов никеля оказывает вредное влияние на процесс электроосаждения сплава: взвешенные частицы оседают на деталях, ухудшая качество покрытий.

Динамика разложения гипофосфита натрия и образования фосфитов от количества пропущенного электричества представлена на рисунке 3.45.

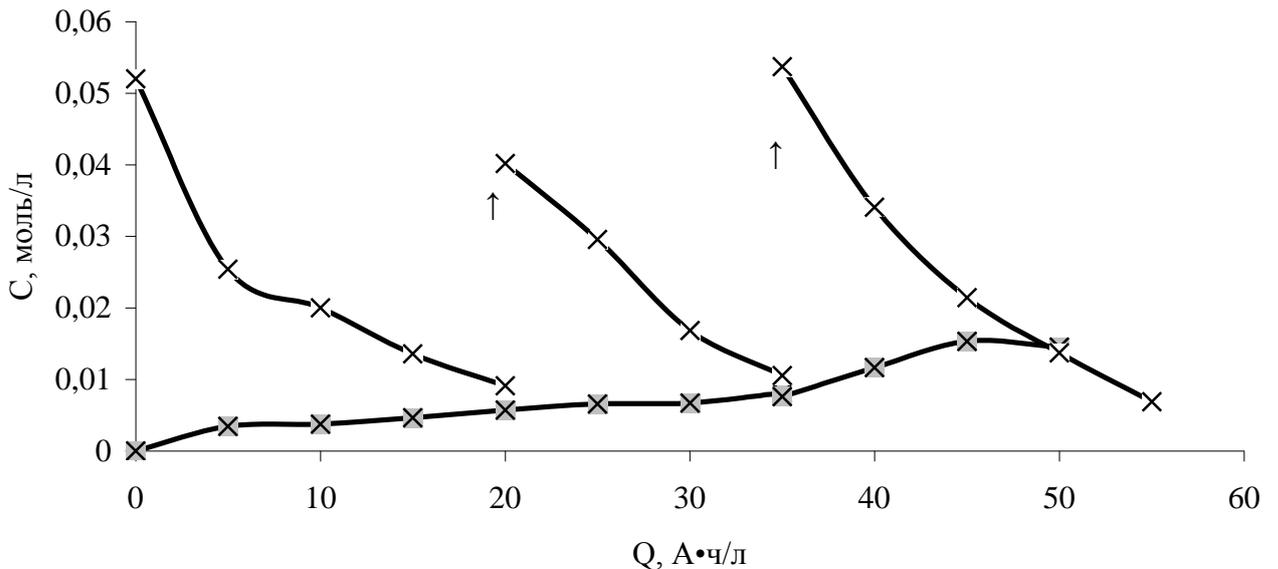


Рисунок 3.45. Изменение концентраций гипохлорит- (X) и фосфит- (⊗) ионов в электролите №1 в зависимости от суммарного количества прошедшего электричества. ↑ – корректировка электролита по гипохлорит-иону натрия

Из представленных на графике (рисунок 3.45) данных видно, что с увеличением количества пропущенного электричества наблюдалось снижение содержания гипохлорита натрия, связанное с протеканием электрохимической реакции восстановления гипохлорит-иона до элементарного фосфора, а также с окислением гипохлорит-иона до фосфит-иона, которое в соответствии с литературными данными [10] может протекать как по химическому, так и по электрохимическому механизмам. Как следствие, в растворе наблюдается постепенное накопление фосфит-иона (рисунок 3.45). Причем, при пропускании первых 10 А·ч/л количества электричества концентрация гипохлорит-иона уменьшилась более чем в 2 раза – до 40% (рисунок 3.46).

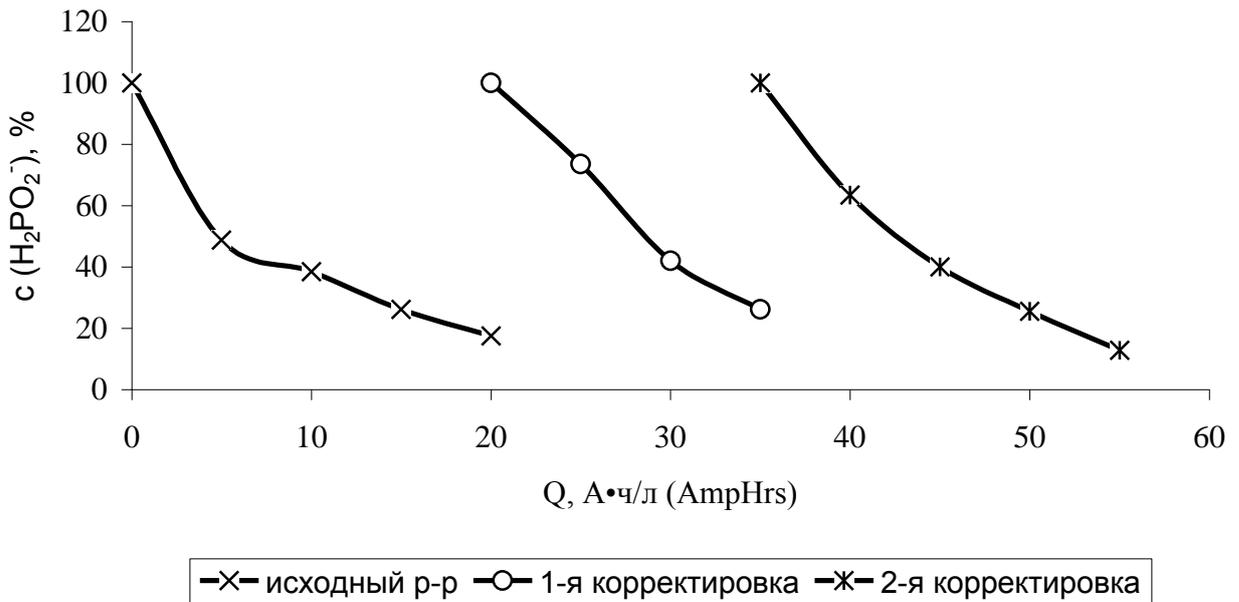


Рисунок 3.46. Скорость расхода гипофосфита натрия в зависимости от количества прошедшего электричества в исходном растворе и в растворе после корректировки по гипофосфиту натрия

При прохождении 70 А·ч/л кристаллизации фосфитов не наблюдалось. Полученные данные согласуются с данными, проведенными ранее для разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов [7]. В исследованном в данной работе сульфатно-глицинатно-хлоридном электролите с  $pH_0$  2,3, очевидно, еще не достигнута концентрация фосфит-ионов, при которой начнется образование твердой фазы в растворе.

Пропускание электрического тока через электролит приводит не только к концентрационным изменениям состава раствора, но также и к изменению выхода по току и составу сплава никель-фосфор.

На изменение содержания фосфора в сплаве влияют, вероятно, несколько факторов. Во время электролиза происходит, во-первых, непрерывное снижение кислотности прикатодной зоны, что смещает потенциал восстановления гипофосфит-иона в более отрицательную сторону – затрудняет разряд этих ионов [10]. Во-вторых, по мере увеличения количества прошедшего электричества  $Q$  уменьшается концентрация гипофосфита натрия, который является донором

фосфора. Корректировка электролита по гипофосфиту натрия увеличивает содержание фосфора в покрытии (рисунок 3.46).

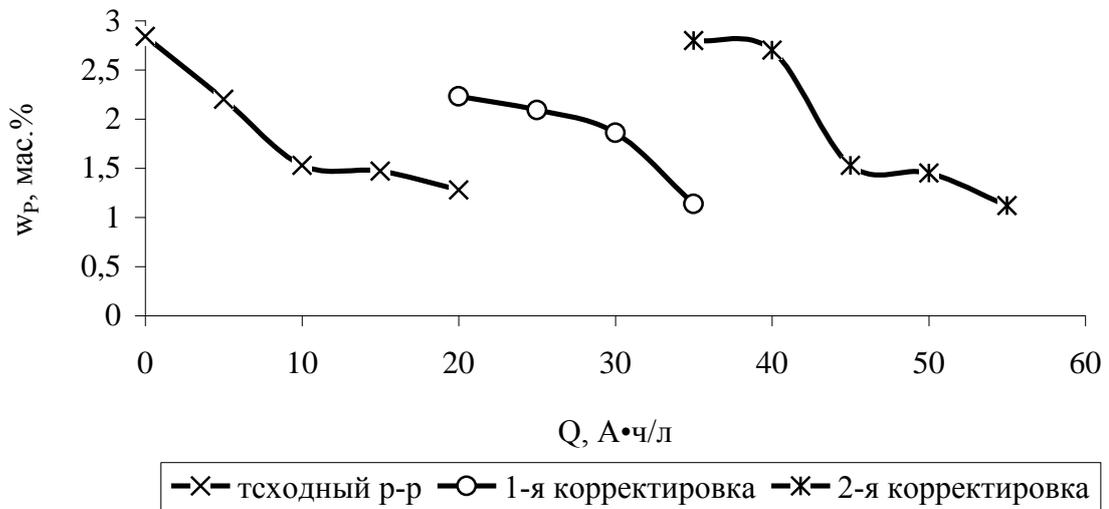


Рисунок 3.47. Содержание фосфора в покрытии в зависимости от количества прошедшего электричества

В-третьих, изменяется ионный состав электролита: увеличивается концентрация ионов натрия, накапливаются в растворе фосфит-ионы, вероятно, уменьшается концентрация аминокислотной кислоты за счёт уноса электролита. Влияние аминокислотной кислоты определяется, главным образом, её буферными свойствами, которые оказывают влияние на  $pH_s$  в прикатодной зоне. Чем меньше концентрация кислоты, тем больше  $pH_s$  отличается от  $pH_0$  в объёме раствора, что приводит к уменьшению содержания фосфора в сплаве.

Как видно из рисунков 3.43–3.45 в процессе электролиза изменяется состав электролита. Увеличение  $pH$ , накопление никеля и расход гипофосфита – всё приводит к уменьшению содержания фосфора в покрытии (рисунок 3.47) и изменению его физико-механических характеристик. Однако, 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 3.48).

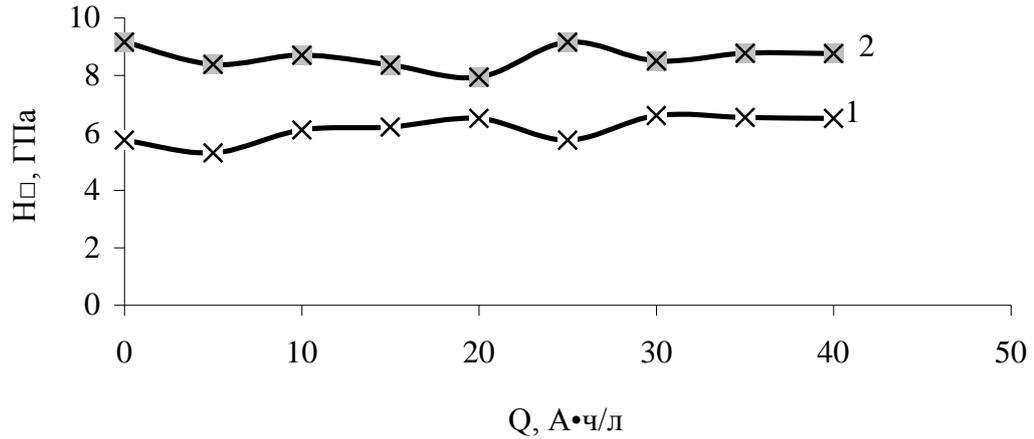


Рисунок 3.48. Зависимость микротвёрдости никель-фосфорных покрытий от количества прошедшего электричества: 1 – до термообработки; 2 – после термообработки при 400<sup>0</sup>С в воздушной среде

На основании полученных данных можно предположить, что сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит позволяет получать удовлетворительные никель-фосфорные покрытия с постоянными свойствами длительное время при условии корректировки электролита по ионам гипофосфита (каждые 15-20 А·ч/л) и рН (каждые 5 А·ч/л).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5М (140 г/л);
$\text{HCl}$	0,1–0,2М (4–7 г/л);
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,2–0,3М (15–20 г/л);
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,025–0,05М (3–7 г/л);
Лаурилсульфат натрия	0,05–0,1 г/л;
Сахарин	2 г/л;

при pH 2,2–2,8 температуре  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  и плотности тока 5–10 А/дм<sup>2</sup>.

2. На основании данных расчёта ионного состава электролитов никелирования и осаждения сплава никель-фосфор установлено, что в электролитах с концентрацией глицина  $\geq 0,2\text{M}$  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 аминокислоты в сульфатно-хлоридный электролит в количестве 0,2–0,3М улучшает буферную ёмкость электролитов, повышает pH гидроксиобразования до 6,5, позволяет реализовывать высокие плотности тока осаждения сплава – до 15 А/дм<sup>2</sup>. Показано, что аминокислотная кислота является более эффективной буферизирующей 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 сахараина. Введение гипофосфита натрия в электролит никелирования приводит к повышению выхода по току сплава почти на 10% при плотностях тока 2–7 А/дм<sup>2</sup>. 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 аминокислоты в электролите, а также с увеличением катодной плотности  $i_k$ , содержание фосфора в сплаве уменьшается. Полученные зависимости содержания фосфора  $w_P$  от  $i_k$  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 минимальна при катодной плотности тока осаждения сплава 7 А/дм<sup>2</sup>. В присутствии органических добавок лаурилсульфата натрия и сахараина в электролите содержание водорода в покрытии значительно снижается с 13,9 до 3–3,5 см<sup>3</sup>/г.
7. Покрытия сплавом никель-фосфор до термообработки имеют твёрдость 5,2–6,8 ГПа, а после термообработки при 400°C в течение 1 часа – 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 присутствуют 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 до 1,10.
11. Исследовано влияние добавок аминокислоты, гипофосфита натрия и лаурилсульфата натрия на 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 рН (каждые 5 А·ч/л), позволяющие получать осадки сплава с постоянной микротвёрдостью.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$i_{k(a)}$  – катодная (анодная ) плотность тока, А/дм<sup>2</sup>, А/см<sup>2</sup>

$E$  – потенциал, В

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К)

$F$  – число Фарадея, 96485,3 Кл/моль

$t$  – температура, °С

$pH_{0(s)}$  – величина рН в объёме раствора (приэлектродном слое )

$R_i$  – показатель рассеивающей способности

$H_{\square}$  – микротвёрдость, ГПа

$\delta$  – толщина покрытия, мкм

$\eta$  – перенапряжение, В

$\rho$  – плотность металла, г/см<sup>3</sup>

$\tau$  – время термообработки, ч

$P$  – нагрузка, МПа

$BT_{\text{спл}}$  – выход по току сплава никель-фосфор, %

$q$  – электрохимический эквивалент, г/А·ч

$\Delta m$  – изменение массы образца, г

$w_P$  – содержание фосфора в сплаве, мас.%

$M$  – молекулярная масса, г/моль

$\alpha$  – удельная электропроводимость, См·см<sup>-1</sup>

$Q$  – количество прошедшего электричества , А·ч/л

$W$  – интенсивность изнашивания, мкм/м, м/м

$S$  – геометрическая площадь, см<sup>2</sup>

$L$  – длина пути трения, см

$WR$  – износостойкость, м/м

$\tau_k, \tau_a$  – время катодного или анодного импульса

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 
- 1 Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Б.С. Ломберг. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего// Автоматическая сварка. 2013. № 10–11 (726). С. 23–32.
  - 2 Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение. 1975. 812с.
  - 3 Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие/ Под. ред. В.Н. Кудрявцева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2014. 192с.
  - 4 В. Р. Daly, F. J. Barry. Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation. International Materials Reviews. Vol. 48. №5. 2003. P. 326-338.
  - 5 Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико – химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во Ан СССР, 1960. 65с.
  - 6 Грилихес С. Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. – Л.: Химия, 1990. 288 с.
  - 7 Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. Минск: Изд-во Минского гос. ун-та. 1987. 270 с.
  - 8 О.В. Слепцова, Б.А. Фофанов, А.Н. Шальнев, К.А. Соловьев Химическое осаждение никелевых покрытий и их коррозионная устойчивость// Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, 2008. №1. С. 47–51.
  - 9 Герасимов М. В. Покрытия химическим никелем для защиты углеродистой стали от коррозии// Коррозия: материалы, защита. 2013. № 11. С. 40–42
  - 10 С.Н. Малясёв Применение никель-фосфорных покрытий [Электронный ресурс]: <http://konf-apobr.ru/index.php/sektion4/325-nif.html>.
  - 11 И.А. Соколова. Особенности технологий гальванических процессов при восстановлении деталей машин// Известия КГТУ. Калининград: Изд-во КГТУ,

---

2010. т. 2010, № 17: Материалы VII Международной научной конференции "Инновации в науке и образовании - 2009". С. 94–98.

12 Matsui Fujio, Kawasaki Shogo, Inagawa Hiromu. Electroless Ni-P plating with continuously controlled constituents // Joint International Meeting: The 200 Meeting of the Electrochemical Society and the 52 Meeting of the International Society of Electrochemistry, San Francisco (Calf): Electrochem. Soc., 2001. P. 750.

13 Архипов Е.А., Скопинцев Д.В., Смирнов К.Н. Новые импортозамещающие технологии электроосаждённых 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. 13–15.

14 И. В. Петухов, Н. А. Медведева, С. С. Мушинский, М. Р. Набиуллина. О причинах «разложения» ратворов химического никелирования. Ползуновский вестник, № 3. 2009.

15 'ASM handbook', Vol. 5, 'Surface engineering'; 1994, Materials Park, OH, ASM International.

16 С. Вирбилис. Никелирование. [Электронный ресурс]: <http://www.oosagat.ru/articles/nikel/>.

17 A. Brenner. Electrodeposition of alloys: Principles and practises. Vol. 2. New York, Academic Press. 1963. P. 457–482.

18 R. L. Zeller III and u. Landau. Electrodeposition of Ductile Ni - P Amorphous Alloys Using Periodic - Reverse Current // J. Electrochem. Soc.. 1991. Vol. 138. P.1010–1017.

19 Тихонов А.А. Способ осаждения композиционных покрытий никель-ванадий-фосфор-нитрид бора. Патент RU 2437967 С1; заявл. 01.07.2010, опубл. 27.12.2011.

20 Nickel-phosphorus alloy coatings. Патент № 09/078,419, US006099624A; заявл.14.05.1998, опубл. 08.08.2000.

21 Commercial process for electroplating nickel-phosphorus coatings. Патент WO/2003/066936, опубл. 06.02.2003.

- 
- 22 S. Armyanov, G. S. Sotirova-Chakarova: Internal stress in electrodeposited cobalt, nickel and their alloys// *Met. Finish.* 1992. Vol. 90. P. 61–71.
- 23 Carbajal, J.L., White, R.E. Electrochemical Production and Corrosion Testing of Amorphous Ni-P// *Journal of the Electrochemical Society.* Vol. 135, No. 12. 1988. P. 2952–2957.
- 24 Narayan, R., Mungole, M. N. Electrodeposition of Ni-P Alloy Coatings// *Surface Technology.* Vol. 24. No. 3. P. 233–239.
- 25 Yosuke Suzuki, Susumu Arai, Ikuo Shohji, Eiji Kobayashi. Phosphorus Particle Composite Plating with Ni-P Alloy Matrix// *Journal of The Electrochemical Society.* 156(8). 2009. P. D283–D286.
- 26 Method for manufacturing amorphous nickel-phosphorus alloy electroplating layer with improved ductility. Патент KR20040028328 (A), опубл. 03.04.2004.
- 27 Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Гурвич О. М. Микротвёрдость никелевых покрытий и ее зависимость от микрогеометрии поверхности /*Тр. Ленингр.технол.ин-та.* 1959. Вып. 53. С.23–29.
- 28 R.L. Zeller, U. Landau. Electrodeposition of Ni - P Amorphous Alloys Observations Supporting the Indirect Mechanism of Phosphorus Incorporation// *J. Electrochem. Soc.* 139. 1992. P. 3464–3469.
- 29 T.M. Harris, Q.D. Dang. The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel - Phosphorus Alloys// *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993). 81.
- 30 In situ surface Raman study of the phosphorus incorporation mechanism during electrodeposition of Ni-P alloys / Zeng Yue. Zhou Shaomin // *J. Electroanal. Chem.* 1999. 469, № 1. P. 79–83.
- 31 Zeng Yue, Yao Shibing. Zhou Shaomin. Изучение механизма электроосаждения сплавов Ni-P методом поверхностной КР-спектроскопии in situ // *Wuli huaxue xuebao*// *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2000. 16. № 2. P. 175–179.
- 32 Вахидов Р.С. Электроосаждение некоторых металлофосфорных сплавов: Автореф. дисс. ...д-ра хим. наук. М., 1974. 41с.
- 33 Авербух М.Е. Исследование электроосаждения и анодного поведения никель-

---

фосфорных сплавов в различных условиях. Автореф. дисс... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1981. 27с.

34 Авербух М.Е., Вахидов Р.С. Электроосаждение никель-фосфорных сплавов при повышенных плотностях тока// Сб.: Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий. М.: МДНТП, 1970. С.131–134.

35 Вахидов Р.С., Бакиров М.Н. Структура и поверхностная активность некоторых оксианионов фосфора// Сб.: Физико-химическое исследование фосфатов. Тез. докл. IV Всес. конф., Минск. 1976. С.52–54.

36 Везер Ван Джон Р. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ. 1962. 687с.

37 Fleckon J., Mbemba G., Kuhnost F., Mashizand P. Reduction Catodique de Nuporphosphite Sodiun// J.Chim.Phys. et Phys. Chem. Biol. 1983. Vol. 80. №4. P. 391–393.

38 Горбунова К.М., Никифорова А.А. К вопросу о механизме реакции восстановления фосфора при образовании никель-фосфорных покрытий // Защита металлов. 1969. Т.5, вып.2. С. 195–200.

39 Кинетика и механизм парциальных реакций в синтезе никель-фосфорных сплавов / Долгих О В [и др.] // VI Всероссийская интерактивная конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", Саратов, июнь 2007 Тез докл. С. 22–24.

40 Долгих О.В. Электрохимические реакции в осаждении Ni,P-сплавов из глицинсодержащих электролитов. Автореф. дисс... канд. хим. наук. Воронеж, 2007. 22 с.

41 Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. Электровосстановление ионов никеля на твёрдом электроде из растворов, содержащих глицин// Украинский химический журнал. 1991. Т. 57. № 1. С. 51.

42 Ohnaka N., and Matsuda H. //Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1975. Vol. 62. P. 245.

43 Иванов С.В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля// Украинский химический журнал. 1992. Т. 58. № 8. С. 665.

- 
- 44 Горыдыский А. В. Теоретические вопросы электрохимической кинетики / А. В. Горыдыский, А. И. Кублановская, Г. Е. Кузьминская. Киев: Наук. думка. 1984. С.67–73.
- 45 Долгих О.В., Соцкая Н.В., Шаманаева Е.С. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4 С. 275–282.
- 46 Таранина О.А., Евреинова Н.В., Шошина И.А., Нараев В.Н., Тихонов К.И. Электроосаждение никеля из сульфатных растворов в присутствии аминокислоты. //ЖПХ. 2010. Т.83. Вып. 1. С. 60–63.
- 47 Евреинова Н.В. Электроосаждение металлов группы железа из сульфатных электролитов в присутствии аминокислоты. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2010. 20 с.
- 48 Агапов Б.Л., Ву Тхи Зуен, Долгих О.В., Котлярова Е.А., Соцкая Н.В. Электроосаждение каталитически активных никелевых покрытий из растворов различного анионного состава// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 6. С. 636–641.
- 49 Ву Тхи Зуен, Долгих О.В., Соцкая Н.В., Котлярова Е.А. Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Том 11. № 1. С. 37–46.
- 50 D. M. Mattox: Plating Surface Finishing. 1988. Vol. 75. P. 44–45.
- 51 J. Crousier, Z. Hanane and J.-P. Crousier. A cyclic voltammetry study of the NiP electrodeposition // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38. P. 261–266.
- 52 . Habazaki, H, Lu, YP, Kawashima, A, Asami, K, Hashimoto, K. The Effects of Structural Relaxation and Crystallization on the Corrosion Behaviour of Electrodeposited Amorphous Ni–P Alloys. // Corros. Sci. 32 (11). 1991. P. 1227–1235.
- 53 Bredael E., Blanpain B., Celis J.P, Roos J.R. On the Amorphous and Crystalline State of Electrodeposited Nickel–Phosphorous Coatings// J. Electrochem. Soc. 141 (1). 1994. P. 294–299.

- 
- 54 A. Bukaluk: Auger electron spectroscopy studies of interdiffusion in electrodeposited amorphous Ni-P alloys// Surf. Interface Anal. 22. 1994. P. 18–21.
- 55 Влияние содержания фосфора и термообработки на структуру и свойства электрохимически осаждённых покрытий Ni-P/ Л.С. Цыбульская, С.С. Перевозников, В.А. Кукареко и др.// Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы докладов республиканского научно-технического семинара. Минск: БГТУ. 2011. С. 27–31.
- 56 Павлова В.И. Электроосаждение сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов в режимах стационарного и импульсного электролиза. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998. 179с.
- 57 Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты. Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2008. 33с.
- 58 Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии: Ч.1. – М.: Metallurgizdat, 1953. 624 с.
- 59 Матулис Ю.Ю. Изменение состава прикатодного слоя при электроосаждении никеля / Ю. Ю. Матулис, О. К. Гальдикене // Тр. АН. Лит. ССР, сер. Б., 1964. Т. 4, № 39. С. 61–69.
- 60 Цупак Т.Е., Бутько В.П., Мехтиев М.А., Кудрявцев Н.Т. Исследование влияния буферных добавок на рН прикатодного слоя при электроосаждении никеля из сернокислых электролитов // Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов: Тр. МХТИ., 1977. Вып. 95. С.42–47.
- 61 Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л: Химия, 1972. 400 с.
- 62 Кудрявцев И.Т., Цупак Т.Е., Мехтиев М.Л., Марченков Ю.М. Влияние некоторых насыщенных дикарбоновых кислот на процесс электроосаждения никеля.//Защита металлов, 1977. Т.13, №5. С. 618–621.
- 63 Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Маркина В.В. Авт. св. 281986 (СССР), 1970.
- 64 Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Марченков Ю.М. Авт. св. 508564 (СССР), 1976.

- 
- 65 Бек Р.Ю., Шураева Л.И., Цупак Т.Е. Электромиграционные эффекты в комплексных электролитах и их использование для интенсификации электрохимических процессов// Химия в интересах устойчивого развития. Новосибирск. Изд. СО РАН, 1994. Т.2. №2–3. С. 589–592.
- 66 Цупак Т.Е., Бек Р.Ю., Лосева Е.И., Бородихина Л.И. рН прикатодного слоя при электролизе ацетатно-хлоридных растворов никелирования. // Электрохимия, 1982. Т.18, вып.1. С. 86-92.
- 67 R. Srinivasan, G. N. K. Ramesh Babu. Characterisation of nickel deposits from nickel acetate bath// Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2011. Vol. 89. №5. P. 275– 280.
- 68 Уей Дзие. Электроосаждение никеля из формиатно-хлоридных электролитов. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 1995. 17с.
- 69 Gamburg, Y.D.; Grosheva, M.; Biallozor, S.; Nass, M. The electrochemical deposition of nickel from electrolytes containing malonic acid// Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 150. P. 95–100.
- 70 Кабанов С.В., Перельгин Ю.П. Электроосаждение никеля из малатного электролита// Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2014. № 3 (82). С. 83–85.
- 71 Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилуски Я.Б. Электролитическое осаждение никеля из сульфатно-хлоридных растворов в присутствии аминокислоты. // Труды МХТИ, 1963. Вып.44. С. 80–85.
- 72 Кудрявцев Н.Т., Пшилуски Я.Б., Цупак Т.Е. Авт.свид. №185169. (СССР), 1966.
- 73 Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилуски Я.Б. Электролитическое покрытие никелем при высоких плотностях тока // Защита металлов, 1967. Т.3, №4. С.447–453.
- 74 Ву Тхи Зуен. Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов различного ионного состава. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2012. 16с.

- 
- 75 Сагдеев К. А. Электрохимическое получение никель-фосфорных покрытий при использовании импульсного тока. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 1991. 16с.
- 76 Павлова В.И. Электроосаждение сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов в режимах стационарного и импульсного электролиза. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 1998. 16с.
- 77 Юй Фей. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-сукцинатно-хлоридных электролитов. Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2003. 185с.
- 78 Орлова А.А. Закономерности электроосаждения сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих малоновую и глутаровую кислоты Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2013. 16с.
- 79 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.
- 80 A.P. Ordine, S.L. D'iaz, I.C.P. Margarit, O.E. Barcia, O.R. Mattos. Electrochemical study on Ni–P electrodeposition. *Electrochimica Acta*. №5. 2006. P. 1480–1486.
- 81 Цупак Т. Е., Пенович А. Е., Ключков Б. Я. Электроосаждение покрытий сплавом никель-фосфор из ацетатно-хлоридных растворов. Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов: Сб. Пенза, ПДНТП 1984, С. 63–65.
- 82 Пенович А. Е., Цупак Т. Е., Ключков Б. Я. Износостойкость и микротвёрдость электрохимического сплава никель-фосфор, полученного из ацетатно-хлоридного электролита. Автомобильное производство: Сб. М., НИИавтопром, 1984, №7. С. 14–15.
- 83 Юй Фэй, Опекунова В. М., Загарина В. В., Сударкина И. А., Цупак Т. Е.. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего янтарную кислоту. Успехи в химии и хим. технол. Тез.докл. XV Междунар. конф. молодых ученых. Т.XV, №5. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2001. С. 57.

- 
- 84 Цупак Т. Е., Юй Фэй, Сударкина И. А.. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего янтарную кислоту. Гальванотехника, обработка поверхности и экология – 2002: Сб. докл.ежегодн. Всерос. научно–практич. конф. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2002. С. 140.
- 85 Орлова А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридных электролитов. Гальванотехника и обработка поверхности, 2013. Т.ХХI, №1. С. 40–44.
- 86 Орлова А. А., Цупак Т. Е. Сравнительная характеристика свойств электролитов с дикарбоновыми кислотами и покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из них. 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. 51–52.
- 87 Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191с.
- 88 Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы.- М.: Машгиз, 1962. 312с.
- 89 Федотьев Н.П., Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение никеля повышенной твердости// Тр. Ленингр.технол.ин-та. 1959. № 53. С. 30–36.
- 90 Maeda H. Perpendicular Anisotropy of Electrodeposited Nickel-Phosphorous Films//J. Physic. Soc.Japan 1970. Vol. 29, №2. P. 311–322.
- 91 Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384с.
- 92 Ясулайтене В.В., Судавичюс А.А., Вальсюнене Я.И. Рентгеноспектральные исследования поверхности химически осаждённых никелевых покрытий // Журн.прикл.химии. 1991. № 3. С. 519.
- 93 Pelavin M., Hendrickson D. N., Hollander J. M., Jolly M. L. J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 1116 – 1123.
- 94 Березин Н.Б., Сагдеев К.А. Электрохимическое легирование никелевых покрытий фосфором / Вестн. Казан. технол. ун-та. №2. 2001. С. 69–73.

- 
- 95 Microelectron packaging metal cover plate electroplating nickel phosphor alloy production technology. Патент CN101343760 (A), CN20081130942. Опубл. 2008.08.28
- 96 Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография / Н. Б. Березин [и др.]. – Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 276с.
- 97 Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Кукаренко. Структура и свойства электроосаждённых покрытий никель-фосфор / 9-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности». 2012. С. 92–94.
- 98 Wehner S., Bund A., Plieth W. Electrochemical deposition of Ni-P alloys from a modified Watts electrolyte with hypophosphite / Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions: 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, 15-20 Sept., 2002: Book of Abstracts. Frankfurt an Main: DEHEMA, 2002. С. 140.
- 99 Chi-Chang Hu, Chan-Huo Cheu. Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Deposits with a Variable Magnetic Property / Sixth International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, 2000.
- 100 Yosuke Suzuki, Susumu Arai, Ikuo Shohji, Eiji Kobayashi. Phosphorus Particle Composite Plating with Ni-P Alloy Matrix. Journal of The Electrochemical Society. 156(8). 2009(Jul.). P. D283–D286.
- 101 Moo Hong Seoa, Joung Soo Kimb, Woon Suk Hwangc, Dong Jin Kimb, Seong Sik Hwangb, Byung Sun Chuna Characteristics of Ni–P alloy electrodeposited from a sulfamate bath. Surface and Coatings Technology. 2004. P. 135–140.
- 102 Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.
- 103 Спицина А. А., Цупак Т. Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего дикарбоновую кислоту// Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. XIX, №3. С.42–46.
- 104 Перевозников С. С., Позняк С. К., Цыбульская Л. С., Кукареко В. А., Кононов А. Г. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение

---

электроосаждённых сплавов Ni-P // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 123.

105 Цупак Т.Е. Ставчиков П.А. Дровосеков А.Б. Исследование электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего некоторые дикарбоновые кислоты/ Междунар. конф.: Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности. Тез.докл. 2001. С. 131.

106 Tsupak T.E., Penovich A.E., Kluchkov B.Ja., Dachov V.N., Kudryavsev V.N. Electroplating of Wear Resistant Nickel-Phosphorus Alloy Coatings/ Conference Hard Chromium Plating: techniques, markets and alternative processes. Proceeding, Abstracts. Saint Etienne, 1995. P. 201–214.

107 С. С. Перевозников, А. А. Сохор, В. С. Шендюков. Коррозионная стойкость химически и электрохимически осаждённых покрытий Ni-P / Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы междунар. науч.-техн. конф. молод. Ученых. Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2014. С. 80.

108 Fan C., Xu C., Kudrak E.J., Alys J.A. Evaluation of electrolytic Nickel-Phosphorus Finish For Applications in Electronics// Plating a Surface Finishing. 2003. July. P. 31–35.

109 Иванова С.Б., Соловьёва Н.Д., Попова С.С. Многослойные Ni-P покрытия на стали / Всеросс. научн. техн. конф. «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат». Пенза, 12-13 окт., 1999: Сб. материалов. Пенза. Изд-во Приволж. дома знаний, 1999. С. 13-15.

110 Van den Bossche Bart, Nelissen Gert, Deconinck Joan, Henneken Lothar, Rossler Manfred. Computer model prediction of electrochemical Ni-P deposition thickness and composition in phosphorous electrolytes / Joint International Meeting: The 200 Meeting of the Electrochem. Soc. 2001. 765 p.

111 Ni-P layer system and process for its preparation. Патент №12/919,664, WO2009/115192; опубл. 20.03.2008.

112 Control of magnetic film grain structure by modifying Ni-P plating of the substrate. Патент № 09/779,484, United States Patent 6,524,724; опубл. 25.02.2003.

- 
- 113 Single-step electromechanical mechanical polishing on Ni-P plated discs. Патент № 09/712'478, United States Patent 6,957,511 B1; опубли. 25.10.2005.
- 114 Amorphous Nickel Phosphorus Alloys for Oil and Gas. Патент № US2013153432; опубли. 20.06.2013.
- 115 Oil, water and gas pipeline with nickel-phosphorus plated layers. Патент №CN201764253 (U); опубли. 2010.06.19.
- 116 Dunn S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 235.
- 117 Dincer I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 265.
- 118 Lu G., Evans P., Zangari G. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, No. 5. P. A551.
- 119 Paseka I., Velicka J. // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42, No. 2. P. 237.
- 120 Jukic A., Metikoš-Hukovic M. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 3929.
- 121 Burchardt T. // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 323.
- 122 Paseka I. // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38. P. 2449.
- 123 P aseka I. // Electrochim. Acta . 1995. Vol. 40. P. 1633.
- 124 Lehrmann Jens, Våland Torstein (Agder University College, Dømmesmoen, N-4885 GRIMSTAD, NORWAY). Proceedings of the 4 International Symposium on Hydrogen Power - Theoretical and Engineering Solutions, Stralsund. 9-11 Sept 2001: HYPOTHESIS IV. Vol. 2. Stralsund: Fachhochsch Stralsund, 2001, P. 402-406.
- 125 Долгих, О.В. Влияние состава электроосаждённых Ni-P-сплавов на скорость реакции выделения водорода/ О.В.Долгих, Ю.Г.Кравцова, Н.В. Соцкая// Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 977–984.
- 126 Smith R.M., Martel A.E. Critical stability constants. V.4. Inorganic Complexes. N-Y-L: Plenum Press. 1976. 258p.
- 127 Bolan I.A. Janregui E.A., Arvita A.I.// Electrochim. Acto. 1963. Vol. 8. 41p.
- 128 Morris D.E., Reed G.L., Short E.L., Staber D.N., Waters D.N. Nickel(II) chloride complexes in aqueous solution. Journal Nucl. Chem. 1965. Vol.27 №2. P.377–382.
- 129 Справочник химика. Т.III. М-Л.: Химия, 1964. 1008с.
- 130 Добош Д. Электрохимические константы. М: Мир, 1980. 365 с.

- 
- 131 Медведков В.Н., Ерофеев Б.В. Комплексообразование в растворах Ni(II) и гипофосфита натрия// ДАН СССР. 1970. Т.191, №5. С.1106–1108.
- 132 Седойкин А.А. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих дикарбоновые кислоты: Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 115 с.
- 133 Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Химия. 1960. С. 187.
- 134 Tomoyoshi Sogaа , Gordon A. Rossb. Simultaneous determination of inorganic anions, organic acids and metal cations by capillary electrophoresis// Journal of Chromatography A, 834 (1999), P. 65–71.
- 135 Практикум по прикладной электрохимии: Уч. пособие для вузов/ Под ред. Н.Т. Кудрявцева и П. М. Вячеславова. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия. 1980. 287с.
- 136 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. 2-е изд. М.: Химия. 1969. 1090с.
- 137 Самсонов Г.В., Нешпор В.С, Хренова Л.М. Твёрдость и хрупкость металлоподобных соединений // Физика металлов и металловедение. 1959. 8, №4. С. 622.
- 138 Вигдорович В.Н., Нашельский А.Я. О методике измерения микротвёрдости и ее зависимости от состава хрупких материалов. // Порошковая металлургия. 1963. №2(14). С. 43.
- 139 Vinokurov E G, Arsenkin A M, Grigorovich K V, Bondar V V. Electrodeposition and physico-mechanical properties of chromium coatings modified with disperse particles// Protection of Metals. 2006. 42(3). P. 290–294.
- 140 Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М: Наука, 1965. С. 80–81.
- 141 Цупак. Т.Е., Бахчисарайцьян Н.Г. и др. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов / Под ред. Т.Е. Цупак. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. 172с.

- 
- 142 ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. Т.1. М: Изд. Стандартов, 1990.
- 143 Розенфельд И. Л., Фролова Л. В. Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями //Защита металлов. 1968. Т.4. № 6. С. 680–685.
- 144 Розенфельд И. Л., Фролова Л. В. Методика определения защитных свойств и пористости катодных гальванических покрытий //Заводская лаборатория. 1969. Т.5. № 11. С. 1359–1362.
- 145 Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Бородихина Л.И., Нгуен Зуй Ши. Особенность влияния комплексообразования на эффект миграции// Электрохимия. 1983. Т.19. №8. С. 1149.
- 146 Таранина О.А., Евреинова Н.В., Шошина И.А., Нараев В.Н., Тихонов К.И. Электроосаждение никеля из сульфатных растворов в присутствии аминокислоты// Журн. прикл. химии. 2010. Т.83., Вып. 1. С. 60 –63.
- 147 Лошкарев, Ю.М. Образование адсорбированных комплексов металлов с органическими лигандами в двойном электрическом слое / Ю.М.Лошкарев, В.В.Трофименко, Л.И.Малькова// Электрохимия. 1976. Т. 12. № 8. С. 1338–1339.
- 148 Иванов С. В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля / С. В. Иванов // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58, № 8. С. 665–669.
- 149 Bolan I.A. Janregui E.A., Arvita A.I.// *Electrochim. Acta*, 1963. V.8. 41p.
- 150 Smith R.M., Martel A.E. *Critical stability constants. Vol. 4. Inorganic Complexes.* – N-Y-L: Plenum Press., 1976. 258p.
- 151 Morris D.E., Reed G.L., Short E.L., Staber D.N., Waters D.N. Nickel(II) chloride complexes in aqueous solution// *Journal Nucl. Chem*, 1965. Vol. 27, №2. P. 377–382.
- 152 Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир, 1980. 365с.
- 153 Справочник химика. Т.III. М-Л.: Химия, 1964. 1008с.
- 154 Медведков В.Н., Ерофеев Б.В. О механизме образования покрытий при

---

химическом никелировании. Комплексообразование в растворах Ni (II) и гипофосфита натрия // ДАН СССР, 1970. Т.191, №5. С.1106–1108.

155 Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. 4-е изд. М.: Химия. 2000. 592 с.

156 Луныцкас А. М. О фосфитах никеля и кобальта// ТрАНЛит. ССР. 1965. Т. Б4 (43). С.97 – 103.

157 Ibl N. Probleme des stofftransporter in der angewanotten electrochemia // Chemic-Ingenieur-Technik. 1963. В1.35, №5. S.353–361.

158 Ibl N., Venzel I. Untersuchung des stofftransport an gesentwickelnden electroden // Metalloberflache. 1970. В1.24, №10. S. 165–174.

159 Тарозайте Р. О включении глицина в никелевые покрытия, осаждаемые гипофосфитом // Защита металлов. 1995. Т. 31, №1. С. 87–90.

160 Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава /,Бу Тхи Зуен и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. - Воронеж, 2009. Т. 11, №1. С. 37–46.

161 Грабчиков С.С. Аморфные электролитически осаждённые металлические сплавы. Мн.: Изд.центр БГУ, 2006. 188с.

162 Садаков Г. А. Технология гальванопластики. М: Машиностроение, 1979. С. 74.

163 Гамбург Ю.Д., Нгуен Фьонг Нга, Цупак Т.Е. Физико-механические свойства осадков, полученных из ацетатных электролитов // Электрохимия. 1985.-Т.21, вып.10. С.1400–1403.

164 Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.

165 Эванс Ю.Р. Коррозия. Пассивность и защита металлов // Металлургия. М.-Л. 1941. С.75.

166 International center for diffraction data PDF – 2 / Realise 2005 RDB.

167 Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. 2-е изд., испр. и доп. М.: Металлургия, 1970. 367 с.

---

168 Apachitei I., Duszczyk J. Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance //Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 132. №1. P. 89–98.

169 Mehta S.C., Smith D.A., Erb U. Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1.2 wt.% phosphorus alloy //Materials Science and Engineering A. 1995. Vol. 204. №1–2. P. 227–232.

170 Пеневич А. Е., Цупак Т. Е., Ключков Б. Я. Износостойкость и микротвёрдость электрохимического сплава никель-фосфор, полученного из ацетатно-хлоридного электролита. Автомобильное производство: Сб. М., НИИавтопром, 1984, №7. С. 14–15.

171 И. Р. Асланян, Л. Ш. Шустер. Изнашивание электролитических NiP покрытий при трении скольжении. Электронный научный журнал "Труды ВИАМ": [http://viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=789](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=789).

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Данные о выходе по току и составе сплава никель-фосфор

№ эл-та	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	рН	Ni <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Gly <sup>-</sup>	SLS	Сах	ВТ, %	wP, мас.%	v, мкм/ч
6	2		0,5	0,1	0,05	0,2	0	0	58,1	6,3	14,3
	5								85,5	4,3	52,6
	7								86,3	4	74,3
	10								86,8	2,7	106,8
6, мешалка	2		0,5	0,1	0,05	0,2	0	0	22,8	—	5,6
	5								53,9	5,5	33,2
	7								64,5	5,3	55,5
	10								76,4	4,6	94,0
6, барботаж	2		0,5	0,1	0,05	0,2	0	0	18,1	—	4,5
	5								46,1	5,9	28,4
	7								60,7	4,6	52,3
	10								72	3,8	88,6
2	2		0,3	0,1	0,05	0,2	0,1	2	49,4	6,1	12,2
	5								81,7	2,07	50,3
	7								80,3	1,73	69,2
	10								—	—	—
2	2		0,7	0,1	0,05	0,2	0,1	2	78,1	4,4	19,2
	5								88	2,8	54,1
	7								89,1	1,9	76,7
	10								90,9	1,3	111,8
1	2		0,5	0,1	0,05	0,2	0,1	2	77,2	4,7	19,0
	5								86,5	2,6	53,2
	7								87,6	2,1	75,4
	10								88,8	1,7	109,3
	12								88,8	—	131,1
	15								87,5	—	161,5
7	2		0,5	0,1	0	0,2	0,1	2	68,7	—	16,9
	5								76,8	—	47,2
	7								79,9	—	68,8
	10								82,6	—	101,6
5	2		0,5	0,1	0,025	0,2	0,1	2	77,3	2,33	19,0
	5								85,7	1,12	52,7
	7								87	0,79	74,9
	10								88	0,67	108,3
5	2		0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	2	75,6	5,3	18,6
	5								83,7	4	51,5
	7								85,8	3,2	73,9
	10								87,7	2,9	107,9

5	2		0,5	0,1	0,2	0,2	0,1	2	65,4	5	16,1
	5								77,9	4,2	47,9
	7								83,5	3,7	71,9
	10								86,5	3,5	106,4
3	2		0,5	0,05	0,05	0,2	0,1	2	71,9	—	17,7
	5								79,9	3,84	49,2
	7								86,07	3,08	74,1
	10								87,87	2,64	108,1
3	2		0,5	0,15	0,05	0,2	0,1	2	58,7	5,59	14,4
	5								85,9	2,61	52,8
	7								86,05	2,54	74,1
	10								85,8	2,35	105,6
3	2		0,5	0,2	0,05	0,2	0,1	2	67,87	6,62	16,7
	5								87,5	3,31	53,8
	7								87,75	2,59	75,6
	10								88,43	2,25	108,8
4	2		0,5	0,1	0,05	0,1	0,1	2	89	3,5	21,9
	5								92	2,2	56,6
	7								92,9	1,75	80,0
	10								91,5	1,5	112,6
4	2		0,5	0,1	0,05	0,3	0,1	2	53,3	5,6	13,1
	5								80,9	2,8	49,8
	7								81,6	2,4	70,3
	10								82,2	2,3	101,1
	15								81,3		150,0
1	2	2	0,5	0,1	0,05	0,2	0,1	2	64,6	4,7	15,9
	5								74,9	2,4	46,1
	7								79	1,9	68,0
	10								79,3	1,7	97,6
1	2	2,2	0,5	0,1	0,05	0,2	0,1	2	74,3	4,04	18,3
	5								84,5	2,59	52,0
	7								86,3	1,6	74,3
	10								86,5	1,68	106,4
1	2	3	0,5	0,1	0,05	0,2	0,1	2	88	3,62	21,7
	5								93	2,47	57,2
	7								92,8	—	79,9
	10								89,1	—	109,6

## Приложение 2

Изменение во времени потенциалов стали, стали с покрытием сплавом Ni–P и сплава Ni–P, снятого с Ti–основы в 0,1 н растворе NaCl

τ, мин	E, мВ (с.в.э.)											
	6	12	12	12	12	24	24	24	24	36	36	36
0	-74	-103	-126	-119,4	-127,2	-104,6	-115,5	-82,4	-83,9	-108	-99,9	-117,5
20	-204,6	-225,2	-215,7	-191,1	-195,5	-149,8	-142,8	-249,4	-190,7	-132,9	-209,8	-228,4
40	-226,2	-251,9	-238,5	-220	-234,6	-164,7	-154	-206,6	-209,8	-139,4	-232,2	-240,5
60	-234,4	-264,4	-245,3	-225,3	-239,7	-169	-157,8	-207,3	-209	-140,7	-237,4	-243,6
90	-240,7	-273,5	-248,6	-241,5	-246,5	-170,3	-161,4	-176,4	-203,3	-141,6	-231,1	-236,3
120	-247,8	-278,9	-248,6	-251,6	-252,8	-177,3	-167	-167,5	-205,3	-144,6	-214,4	-189,4
150	-251,8	-278,9	-252,3	-260,8	-260,7	-184,9	-169	-189,3	-213	-146,7	-196,1	-170
180	-255,6	-276,6	-253,2	-250,6	-254,4	-182,6	-168,5	-198,1	-220	-148,9	-171	-153,3
210	-260,1	-276,5	-254,4	-257,3	-264,6	-199,3	-171,6	-208,1	-226,4	-151,1	-172,3	-165,4
240	-265,4	-278,5	-256,2	-237	-248,3	-205,9	-171,6	-202,6	-228,3	-151,1	-168,7	-164,7
270	-269,6	-280,3	-257,8	-224,4	-241,7	-209,6	-179,5	-210,4	-221,9	-159,8	-167,5	-170,5
300	-274,1	-282,7	-258,1	-240,6	-255,8	-213,7	-180,9	-218,9	-240,4	-163,4	-189,2	-188,4
330	-277,6	-285,1	-259,7	-242,6	-252,5	-216,8	-184,3	-221,9	-243,8	-167,9	-193,3	-195,3
360	-283	-289,3	-262,2	-244,9	-255,3	-219,9	-188,6	-228,1	-236,2	-173,3	-190,8	-191,4

(продолжение)

		E, мВ (с.в.э.)											
		Ст Ni-P						Ст		Ni-P			
δ, мкм τ, мин		48	48	48	48	48	60	60	60				
	0		-116,9	-95	-118,2	-117,4	-107,3	-126,1	-108,3	-114,6	-246,9	-138,8	-95,6
20		-216,4	-174,2	-179,1	-121,2	-109,3	-211,7	-182,2	-159,8	-465,6	-248,5	-91,7	-103,4
40		-245,5	-245,4	-191,9	-123,9	-116,6	-232,8	-233,1	-165,8	-458,5	-276,5	-83,6	-106,1
60		-250,9	-228,1	-182,5	-125,7	-120,5	-236,4	-218,3	-164,1	-454,1	-409,5	-72,4	-108,2
90		-256,3	-223	-163,7	-127	-124,4	-232,1	-216,2	-160,5	-450	-440,3	-63,5	-107,4
120		-256,8	-223,6	-156,7	-129,3	-128	-224,9	-198,5	-159,6	-449,2	-446,5	-60,9	-106,6
150		-255,8	-218,1	-151,3	-131	-129,2	-215,9	-196,8	-155,6	-449,6	-447,2	-59,1	-106,1
180		-243,3	-212,4	-149,7	-132	-128,6	-192,8	-195	-144	-447,5	-448	-55,5	-105,3
210		-243,9	-206,5	-150,7	-133,2	-130,9	-176,7	-192,4	-144,1	-447,1	-447,9	-56,8	-104,2
240		-198,3	-203	-155	-133,2	-130,9	-150,7	-191,1	-144,1	-447,1	-449,1	-52	-105
270		-184,5	-193,5	-157,5	-136,6	-136,2	-150,9	-188,1	-146,5	-447	-448,5	-62,4	-104,7
300		-192,9	-191,8	-160,9	-138,9	-138	-162,2	-183,5	-149	-447,4	-450,1	-70,7	-106,1
330		-192,1	-190	-164	-140,8	-140,8	-163,6	-181,4	-150,2	-447,1	-452,1	-73,6	-106,6
360		-188,5	-189,3	-168,1	-143,2	-143,4	-161,3	-178,6	-152	-448,3	-450,8	-72	-109

Изменение во времени потенциалов стали, стали с покрытием Ni и Ni, снятого с Ti-основы в 0,1 н растворе NaCl

τ, мин	E, мВ (с.в.э.)									
	Ni	Ст	12	24	24	36	48	48	48	60
0	78	-343,2	14,5	39,4	32,1	46,2	2,1	36,1	31,4	-14,4
20	49,5	-470	-115	-39,1	-74	-12,5	-50,2	-46,2	31,4	-65,3
40	30,8	-466,7	-131,6	-53,9	-87,6	-30,1	-63,7	-67,3	-65,5	-69,2
60	28,5	-465,3	-134,6	-63,9	-93	-42,2	-68,7	-76,6	-70,7	-74
90	19,5	-467,4	-156,7	-80,5	-107,6	-58,1	-83,5	-89,7	-70,8	-84,9
120	10,8	-466,9	-170,1	-92,4	-114,7	-71,7	-89,7	-91,1	-78	-89,7
150	13,1	-464	-177,4	-98,2	-121,2	-77,5	-92,8	-104,2	-91,4	-92,6
180	4,1	-466,8	-187,2	-106,5	-125,9	-85,7	-97,8	-108,9	-101,3	-97,2
210	-0,3	-467,8	-193,6	-111,4	-133,3	-92	-102,1	-120,8	-106,9	-100,4
240	-3,2	-467,6	-199,2	-116,1	-139,4	-96,8	-107,8	-125,8	-117,4	-103,5
270	-4,1	-466,5	-202,5	-121,2	-142,8	-99,6	-109,2	-132,1	-128,5	-104,7
300	-8,1	-467,5	-208,1	-125,5	-146,4	-102,5	-112,4	-131,9	-130,1	-108,2
330	-8,2	-466,7	-211,1	-129,4	-149,9	-106,4	-114,7	-133,4	-133,9	-110,3
360	-14	-467,1	-213,3	-132,1	-152,9	-109,6	-117	-136,4	-137,1	-112,1