



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 544.654.2

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_333-42

Холкин О.С. *, Курбатов А.П., Соколов А.Ю.

Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
*E-mail: g.freeman-17@mail.ru

Влияние условий электроосаждения никеля на физико-химические и коррозионные свойства покрытий

В работе исследовано формирование защитных гальванических покрытий из никеля в различных условиях: при разной температуре, плотности тока и способах перемешивания. Никелевые покрытия были получены методом гальваностатического осаждения из электролита никелирования Уоттса. Показаны характеристики изменения свойств покрытий и их коррозионной устойчивости в зависимости от условий электроосаждения. Методами оптической микроскопии установлено, что поверхностная морфология покрытий и размер образующихся кристаллов никеля тесно связаны с условиями проведения электролиза. Установлено, что микротвёрдость никелевых покрытий увеличивается при увеличении катодной плотности тока благодаря образованию крупнозернистых никелевых осадков. Наибольшая коррозионная устойчивость покрытий достигается при мелкозернистой структуре, формирующейся в условиях пониженной температуры, малой плотности тока и механического перемешивания электролита. Оптимальными условиями для получения качественных гальванических осадков никеля являются плотность тока 25 мА/см², температура 20 °С, механическое перемешивание электролита. При этом осаждаются качественные покрытия с высоким выходом по току.

Ключевые слова: никель; электроосаждение; электрохимические покрытия; электролиз.

Холкин О.С., Курбатов А.П., Соколов А.Ю.

Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы,
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

Жабындылардың физика-химиялық және коррозиялық қасиеттеріне никельдің электротұндыру шартының әсері

Жұмыста никельден жасалған гальваникалық жабындардың әртүрлі жағдайларында: әртүрлі температурада, ток тығыздығында және араластыру тәсілдерінде түзілуі зерттелген. Никель жабындары Уоттс никельдеу электролитінен гальваностатикалық тұндыру әдісімен алынған. Жабындардың қасиеттері және олардың коррозиялық тұрақтылығының электротұндыру жағдайына байланысты өзгеруі көрсетілген. Оптикалық микроскопия тәсілімен зерттеу барысында жабындардың беттік морфологиясы және түзілген никель кристалдарының мөлшері электролизді өткізу жағдайымен тығыз байланысты екені анықталды. Үлкен бөлшекті никельдік тұнбаның арқасында катодты ток тығыздығы өсуімен никель жабындарының микротақтылығының артуы анықталды. Жабындардың барынша коррозиялық тұрақтылығы төменгі температураларда, ток тығыздығы аз мәндерінде және

электролиттің механикалық араластыру жағдайларында қалыптасатын ұсақ дәнді құрылым кезінде жүзеге асады. Гальваникалық сапалы никель тұнбаларды алудың оңтайлы шарттары ретінде: ток тығыздығы 25 мА/см², температурасы 20°C және электролитті механикалық араластыру болып табылады.

Түйін сөздер: никель; электртүну; электрхимиялық жабындар; электролиз.

Kholkin O.S., Kurbatov A.P., Sokolov A.Yu.

Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis,
Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan

The effect of conditions of nickel electrodeposition on the physical chemical and corrosion properties of the coatings

This study focuses on the investigation of formation of nickel-based galvanic coatings under various conditions: at different temperatures, current densities, and using various mixing methods. The coatings were obtained by the process of galvanostatic deposition using Watts nickel electrolyte. The effects of the conditions of electrodeposition process on the characteristics and the corrosion resistivity of the resulting coatings were studied. Using optical microscopy, a relation between the electrolysis conditions and the surface morphology or the size of the growing nickel crystals was studied. It was established that the increase of the current density increases the microhardness of the coatings, due to the formation of coarse-grained nickel deposits. Highest corrosion resistivity is achieved by creating finely-grained nickel coatings, which are formed under low current density, low temperature and with mechanical mixing.

The optimal conditions for obtaining high quality nickel coatings were established: current density 25 mA/cm², temperature 20 °C, with mechanical stirring. The nickel coatings deposited under these conditions have a high quality and the process of nickel electrodeposition is characterized by a high current efficiency.

Keywords: nickel; electrodeposition; electrochemical coatings; electrolysis.

Введение

Проблема коррозионного разрушения носит глобальный характер и затрагивает практически любую отрасль, имеющую дело с металлами или изделиями из них.

Существует группа методов защиты от коррозии, в основе которых лежат воздействия на коррозионный потенциал и поляризационные свойства металлов: это технологии катодной и анодной защиты [1], ингибирование коррозионной среды, либо нанесение на поверхность корродирующего металла более устойчивых к коррозии защитных гальванопокрытий [2]. Недостатки данных методов состоят в том, что способы катодной и анодной защиты имеют ограниченные условия применения, лакокрасочные и гальванические покрытия разрушаются с течением времени и при механическом воздействии, а использование коррозионно-устойчивых материалов влечёт за собой неизбежное увеличение стоимости продукции.

Для защиты от коррозии предлагаются [3-5] также покрытия из металломатричных композитов. Имеются сведения об осаждениях никелевых

композитов с добавками органических веществ и полимеров. Так, например, КЭП Ni-полиэтилен (30 объёмн. %) снижает скорость коррозии стали с 9,0 до 0,03 м/год [6]. Защитными свойствами обладают также углеродные нанотрубки, внедряемые в никелевые покрытия [7].

Новым и эффективным направлением в защите от коррозии является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с внедрёнными полимерными микрокапсулами в качестве вещества второй фазы. При механическом повреждении такого покрытия микрокапсулы высвобождают быстро полимеризующийся мономер, который цементирует повреждённую область и препятствует дальнейшему коррозионному разрушению.

Однако данная область, рассматривающая использование функциональных микрокапсул в качестве ингибирующего агента, остаётся мало разработанной. Известны ограниченные попытки осаждения коррозионностойких КЭП с жидкими микрокапсулами [8-10] и с металличе-

скими микрокапсулами, содержащими один или несколько полимерных прекурсоров в неводной среде [11]. В связи с этим, исследования в области нанесения гальванических покрытий, обладающих способностью к самозаживлению, имеют значительный научный и практический интерес.

Целью работы является выявление закономерностей изменения физико-химических и коррозионных свойств никелевых покрытий в условиях перемешивания в зависимости от условий электроосаждения: плотности тока, температуры и способа перемешивания электролита. Работа нацелена на определение оптимальных параметров осаждения качественных электрохимических покрытий из никеля для последующего использования получения композиционных никелевых покрытий с различными модифицирующими добавками.

Эксперимент

В качестве рабочего электролита был выбран сульфатхлоридный электролит Уоттса, как наиболее универсальный, стабильный и простой в приготовлении. Состав электролита, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_3BO_3 – 30.

Вольтамперометрические исследования процессов, протекающих на электродах, проводились на потенциостате-гальваностате "IPC-Pro" в термостатируемой электрохимической ячейке объемом 50 мл. Перемешивание электролита осуществлялось механическим (магнитной мешалкой) и воздушным (барботирование) способами. Вспомогательным электродом служила пластинка из электрохимически чистого никеля. Хлорсеребряный электрод использовался в качестве электрода сравнения.

Осаждение гальванических покрытий проводилось на медные и стальные подложки с рабочей площадью 1,5 см². Анодом служила

пластина из никеля площадью 16,0 см². Непосредственно перед использованием электродов проводили стандартную предварительную подготовку их поверхности – полирование и травление в 10 % HCl. Покрытия осаждались в термостатируемой ячейке при механическом и воздушном перемешивании электролита в следующих условиях: плотность тока 10, 25, 35 и 50 мА/см²; температура электролита составляла 20, 30, 40, 50 и 60 °С.

Толщина покрытий рассчитывалась по затраченному количеству электричества и экспериментально по массе покрытия.

Микротвёрдость полученных покрытий определяли при помощи микротвёрдометра «ПМТ-3». Микроскопические исследования и микроснимки поверхности покрытий проводились на цифровом материаловедческом микроскопе «Leica DM 6000». Коррозионная устойчивость покрытий исследовалась по методу "Корродкот" [12] – нанесением на покрытия специальной химически агрессивной пасты и выдерживанием покрытий в течение 20 часов при температуре 40 °С в камере с влажностью 80-90 % с последующим анализом коррозионных повреждений.

Состав пасты, г: FeCl_3 – 0,99; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – 0,21; NH_4Cl – 6,0; Al_2O_3 (каолин) – 180; вода дистиллированная – 300.

Результаты и обсуждение

а) *Вольтамперометрические исследования процессов осаждения.* Для установления закономерностей процессов электровосстановления никелевых покрытий в зависимости от температуры и способа перемешивания электролита были записаны серии вольтамперометрических кривых, представленные на рисунках 1-2. Кривые записывались в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с.

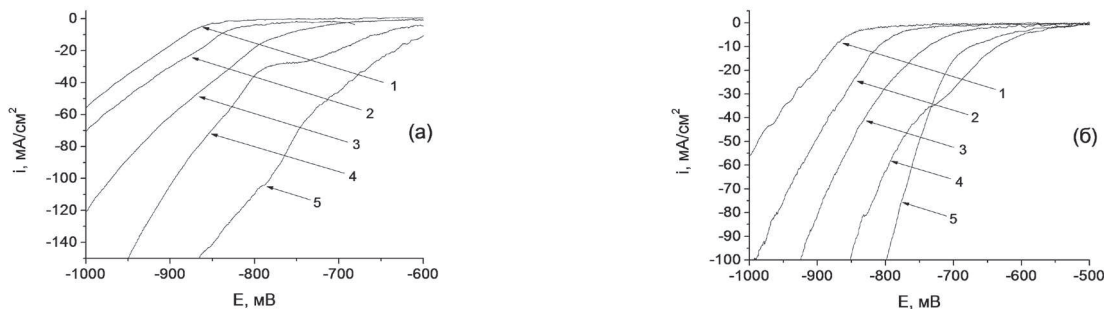


Рисунок 1 – Поляризационные кривые электроосаждения никелевых покрытий на медном катоде при перемешивании электролита магнитной мешалкой (а) и воздухом (б) при различной температуре электролита, °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

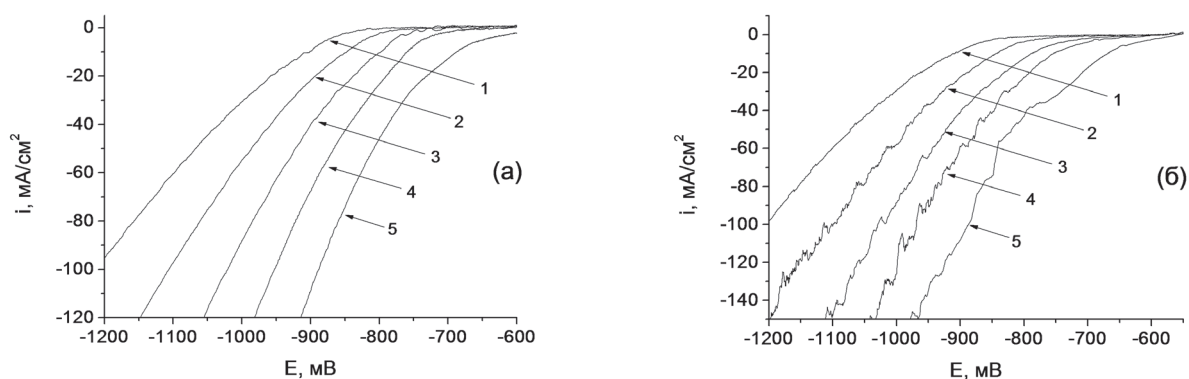


Рисунок 2 – Поляризационные кривые электроосаждения никелевых покрытий на стальном катоде при перемешивании электролита магнитной мешалкой (а) и воздухом (б) при различной температуре электролита, °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

Таблица 1 – Микротвердость полученных никелевых покрытий и выход по току в процессе электролиза при различной плотности тока ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

№/материал эл-да	i , mA/cm ²	Механическое перемешивание			Воздушное перемешивание		
		ВТ, %	HV ₅₀ , кгс/мм ²	Описание	ВТ, %	HV ₅₀ , кгс/мм ²	Описание
1 _(медь)	50	93,1	650,8	Светло-серое, матовое, с многочисленным точками-углублениями	96,1	541,7	Светло-серое, матовое со слабым блеском. Однородное без дефектов
1 _(сталь)		91,4	763,8	То же, что и 1 _(медь) .	96,4	548,1	То же, что и 1 _(медь) .
2 _(медь)	35	96,2	434,2	То же, что и 1 _(медь) , но с меньшим размером точек	95,5	535,4	То же, что и 1 _(медь) с матовым пятном более светлого оттенка
2 _(сталь)		94,8	503,7	Светло-серое, матовое, с точками и трещинами по краям электрода	96,1	570,4	То же, что и 2 _(медь) с матовой полосой более светлого оттенка
3 _(медь)	25	94,9	481,8	Серое, матовое с отливом и небольшим количеством точек	96,4	519,4	Светло-серое, однородное, без дефектов, с обширными матовыми областями
3 _(сталь)		95,8	527,3	То же, что и 3 _(медь)	91,5	474,8	То же, что и 3 _(медь) , с несколькими тёмными пятнами на поверхности
4 _(медь)	10	95,3	503,8	Серое с отблеском и небольшим количеством точек	94,1	401,4	Тёмно-серое, матовое, гладкое, без неровностей и блеска
4 _(сталь)		94,1	544,0	То же что и 4 _(медь) . В покрытии имеются перекрещивающиеся трещины	94,5	319,5	То же, что и 4 _(медь) .

Согласно полученным данным с ростом температуры значение потенциала восстановления никеля сдвигается в сторону менее отрицательных значений на величину от 50 до 300 мВ независимо от способа перемешивания электролита. Обозначенные явления объясняются облегчением процесса диффузионного переноса разряжающихся ионов к поверхности катода благодаря повышению скорости теплового движения частиц. Тип перемешивания не оказывает заметного влияния на процесс электрохимического восстановления никеля.

На основе полученных результатов можно заключить, что ни материал подложки, ни способ перемешивания электролита не оказывают определяющего влияния на значения потенциалов и плотностей токов восстановления, что логично при диффузионном контроле процесса.

Основываясь на полученных результатах,

Таблица 2 – Микротвердость полученных никелевых покрытий и выход по току в процессе электролиза при различной температуре электролита ($i = 25 \text{ мА/см}^2$)

№/материал эл-да	Т, °С	Механическое перемешивание			Воздушное перемешивание		
		ВТ, %	HV ₅₀ , кгс/мм ²	Описание	ВТ, %	HV ₅₀ , кгс/мм ²	Описание
1(медь)	20	95,3	570,4	Полублестящее, светло-серое, с крупными точками-углублениями	97,8	588,9	Светло-серое, с блестящей полосой, многочисленными микротрещинами и точками
1(сталь)		95,8	840,0	То же, что и 1(медь) с меньшим количеством точек и короткой трещиной у края электрода	96,9	-	Вспученное, смятое и оторванное от поверхности электрода покрытие
2(медь)	30	94,9	481,8	Серое, матовое с отливом и небольшим количеством точек	96,4	519,4	Светло-серое, однородное, без дефектов, с обширными матовыми областями
2(сталь)		95,8	527,3	То же, что и 2(медь).	91,5	474,8	То же, с несколькими тёмными пятнами на поверхности
3(медь)	40	94,5	435,8	Светло-серое, матовое, с точками-углублениями на поверхности	95,7	505,6	Серое, матовое, однородное. В нижней части электрода имеется несколько точек
3(сталь)		92,7	412,3	То же, что и 3(медь).	94,3	435,8	Серое, матовое, однородное по всей поверхности электрода
4(медь)	50	93,1	441,9	Молочно-серое, матовое, неблестящее	96,1	380,6	Тёмно-серое, матовое
4(сталь)		94,7	390,8	То же, что и 4(медь).	95,7	252,1	Тёмно-серое, матовое, с немногочисленными точками
5(медь)	60	96,3	396,0	Тёмно-серое, матовое, однородное	93,4	278,1	То же, что и 4(медь).
5(сталь)		95,1	401,4	То же, что и 5(медь).	95,1	260,4	То же, что и 5(медь).

был выбран диапазон плотностей тока для проведения электрохимического осаждения никелевых покрытий. Покрытия осаждались при 10, 25, 35 и 50 мА/см².

б) *Исследование влияния плотности тока и типа перемешивания на электроосаждение никелевых покрытий.* Было осуществлено две серии экспериментов по электрохимическому осаждению гальванических покрытий из никеля. Осаждение производили на медных и стальных электродах при четырёх различных значениях плотности тока и пяти значениях температуры электролита. Исследованы влияние материала подложки, температуры, способа перемешивания и плотности тока электроосаждения на физико-химические свойства и коррозионную устойчивость покрытий. Результаты изучения свойств КЭП представлены в таблицах 1 и 2.

Установлено, что с увеличением плотности тока микротвёрдость никелевых покрытий увеличивается и достигает своего максимума при $i = 50 \text{ мА/см}^2$. Максимальные значения микротвёрдости (H_{50}), отмеченные для никелевых

покрытий, осаждённых на медной и стальной подложках, составляют 650,8 и 763,8 кгс/мм² в случае механического и 541,7 и 548,1 кгс/мм² в случае воздушного способа перемешивания электролита, соответственно (рисунок 3).

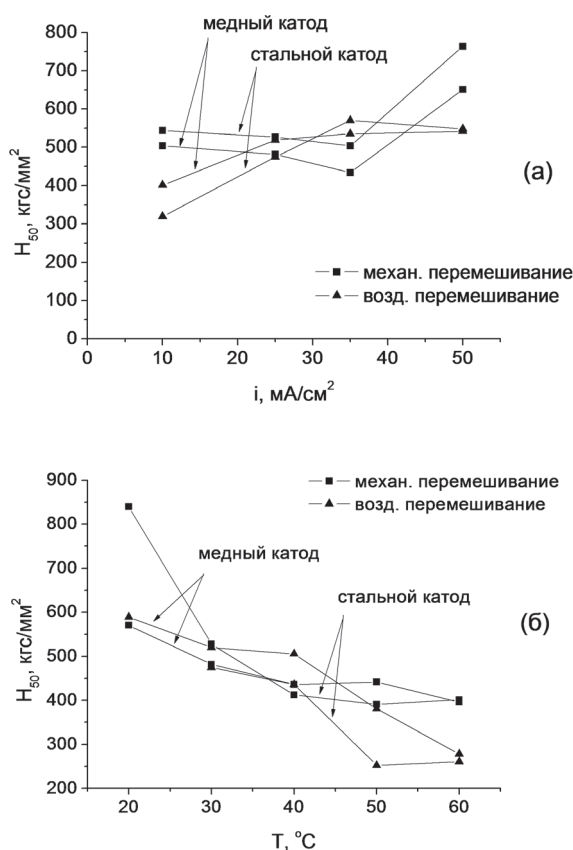


Рисунок 3 – Зависимость микротвёрдости никелевых покрытий от плотности тока (а) и температуры (б) при механическом и воздушном перемешивании электролита

Увеличение плотности тока увеличивает скорость роста кристаллов никеля и приводит к формированию менее упорядоченной структуры с большей внутренней напряжённостью, что является определяющим фактором роста микротвёрдости.

Оптимальная температура для осаждения никелевых покрытий при плотности тока 25 мА/см^2 в условиях как механического, так и воздушного перемешивания электролита составляет 20 °C . В данных условиях достигается высокое качество покрытий при их максимальной микротвёрдости, которая составляет 840 кгс/мм^2 для покрытия, осаждённого на стальном катоде, и $570,4 \text{ кгс/мм}^2$ для покрытия, осаждённого на медном катоде. Повышение температу-

ры вызывает более равномерное формирование структур без значительных внутренних напряжений и снижает микротвёрдость образующихся покрытий.

Выход по току для никеля составляет от 91 до 98 % при всех значениях плотности тока и температуры электролита, что говорит о высокой эффективности процесса и отсутствии протекания побочных реакций. Толщина покрытий составляет от 48 до 50 мкм при расчётном значении 50 мкм.

в) *Микроснимки и морфология поверхности покрытий.* Исследования коррозионной устойчивости покрытий. Анализ морфологии поверхности покрытий показал, что во всех случаях использования воздушного перемешивания

электролита отмечается большая, по сравнению с перемешиванием магнитной мешалкой, неоднородность поверхности. Увеличение плотности тока вызывает формирование более крупных зёрен никеля. Выраженная крупнозернистость осадков определяет большую напряжённость и повышенную микротвёрдость этих покрытий.

Температура является важным параметром, определяющим скорость зародышеобразования, размер растущих кристаллов никеля, и равномерность их роста. Размеры зёрен никеля в случае низких и умеренных температур (20, 30 °С) значительно больше, чем в случае более высоких температур (40, 50, 60 °С) (рисунки 4 и 5).

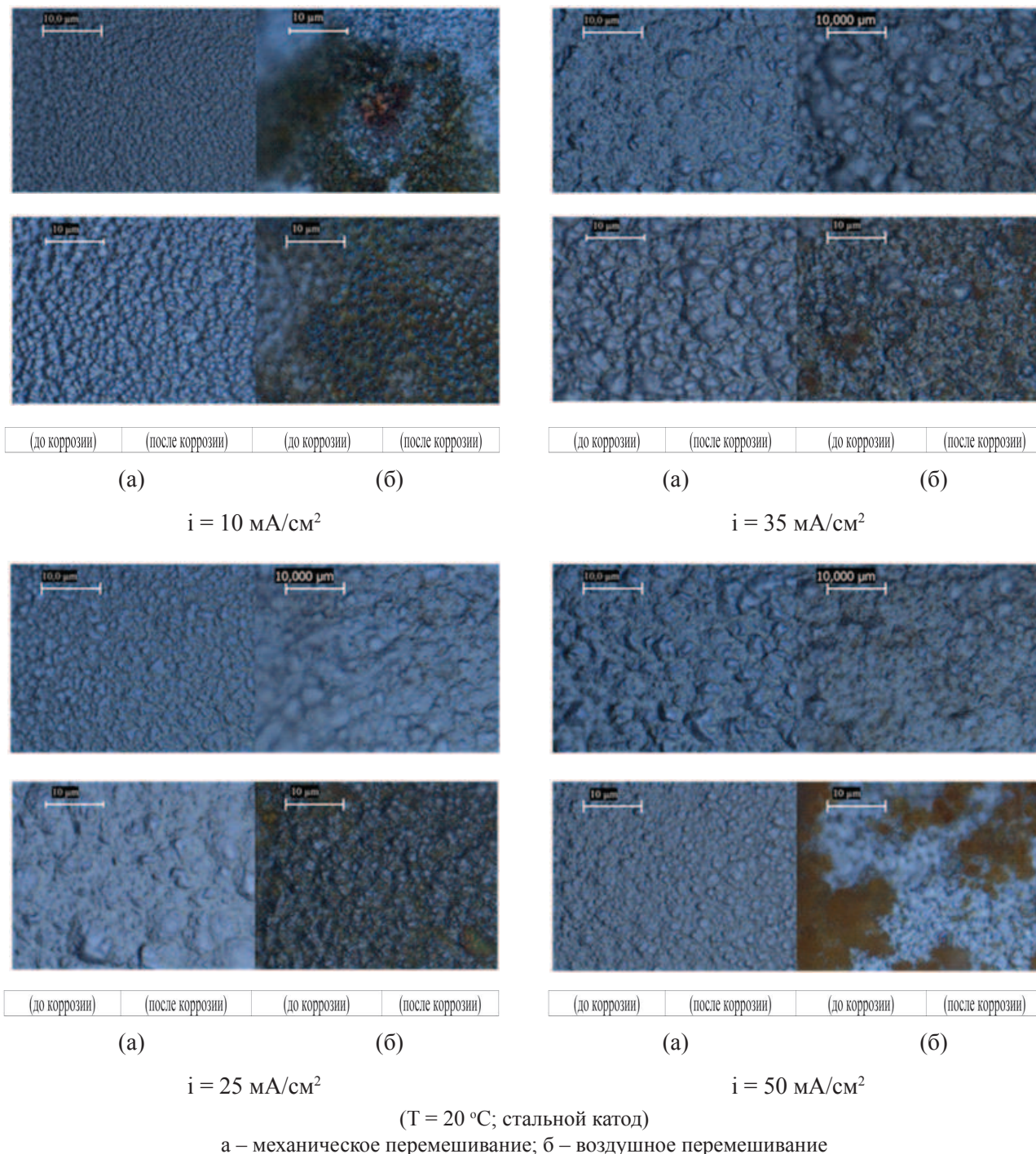


Рисунок 4 – Зависимость морфологии поверхности и степени коррозионного повреждения никелевых покрытий от плотности тока осаждения и способа перемешивания электролита:

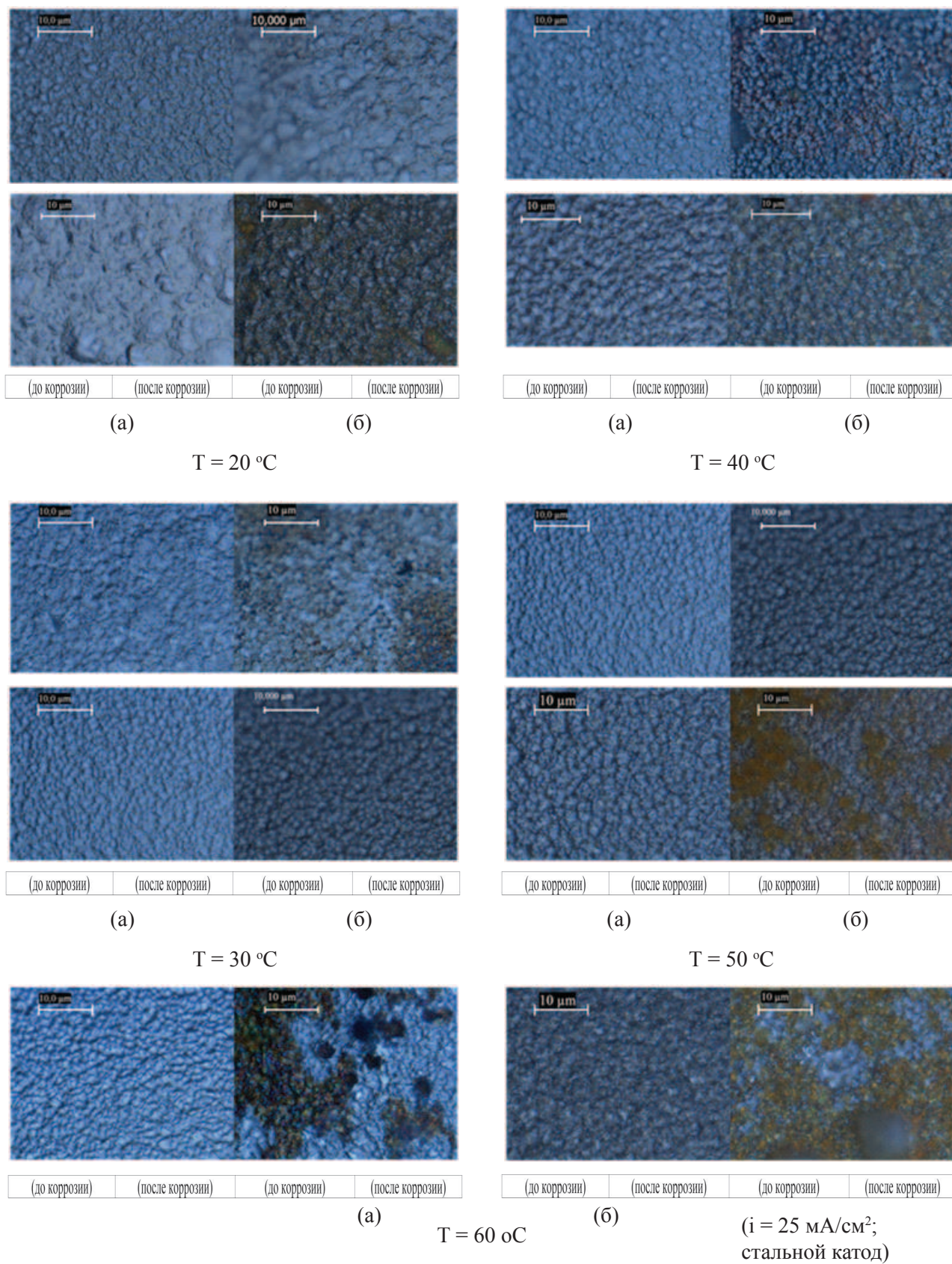


Рисунок 5 – Зависимость морфологии поверхности и степени коррозионного повреждения никелевых покрытий от температуры и способа перемешивания электролита

Анализ микроснимков поверхности покрытий, подвергшихся коррозионным испытаниям, показал, что от 75 до 100 % поверхности подверглось разрушению.

Покрытия, осаждённые при более высоких плотностях тока, оказались менее устойчивыми к коррозионному воздействию нанесённой смеси. При равных значениях плотности тока менее устойчивы покрытия, полученные при воздушном перемешивании электролита. Указанные закономерности можно объяснить тем, что коррозионное разрушение особенно быстро и глубоко распространяется по границам зёрен и кристаллитов. Поскольку при использовании высоких плотностей тока и воздушного перемешивания электролита неоднородность структур возрастает, то коррозия протекает более интенсивно.

Повышение температуры электролиза также снижает коррозионную устойчивость покрытий. В случае покрытий, полученных при одинаковых температурах, сильнее разрушаются покрытия, полученные в условиях воздушного перемешивания электролита. Тип коррозии – межкристаллитная и последующая коррозия пятнами.

Заключение

Проведено вольтамперометрическое исследование процессов электрохимического осаждения гальванических покрытий из никеля при механическом и воздушном перемешивании. Установлено, что способ перемешивания электролита не оказывает существенного влияния на механизм электровосстановления никеля. Увеличение температуры электролита вызывает

смещение потенциала восстановления никеля в область более положительных значений благодаря облегчению диффузионного переноса разряжающихся ионов.

Исследовано влияние плотности тока, температуры и способов перемешивания электролита на физические свойства никелевых покрытий. Проведена оценка поверхностной морфологии методом оптической микроскопии, получены микроснимки поверхности покрытий, определены их микротвёрдость, значения выходов по току и коррозионная устойчивость.

Наибольшая микротвёрдость покрытий достигается при низких значениях температуры и высокой плотности тока. Оптимальные условия электроосаждения – температура 20 °С и плотность тока 25 мА/см². Полученные в этих условиях покрытия отличаются хорошим качеством поверхности и высокой твёрдостью – от 474,8 до 527,3 кгс/мм².

Уменьшение плотности тока и температуры электролита увеличивает коррозионную устойчивость покрытий благодаря формированию более плотных мелкопористых осадков никеля. Полученные результаты позволяют сделать заключение о возможности соосаждения металлических покрытий с включениями второй фазы – непроводящих частиц Al₂O₃ и этих же частиц, покрытых полимерной оболочкой.

Работа выполнена в рамках Подпроекта «Разработка способов получения самозаживляющихся композиционных покрытий», финансируемого Проектом Коммерциализации Технологий при поддержке Всемирного Банка и Правительства Республики Казахстан.

Литература

- 1 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983.
- 2 Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988.
- 3 Whitehead A.H., Simunkova H., Lammel P., Wosik J., Zhang N., Gollas B. Rain erosion characteristics of electrodeposited Ni-SiC metal-matrix composite layers // *Wear*. – 2011. – Vol.270. – P.695–702.
- 4 Zarghami V., Ghorbani M. Alteration of corrosion and nanomechanical properties of pulse electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol.598. – P.236–242.
- 5 Srivastava M., Balaraju J.N., Ravishankar B., Rajama K.S. Improvement in the properties of nickel by nano-Cr₂O₃ incorporation // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol.205. – P.66-75.
- 6 Abdel Hamid Z., Ghayad I.M. Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings // *Materials Letters*. – 2002. – Vol.53. – P.238–243.
- 7 Kim S.K., Oh T.S. Electrodeposition behavior and characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – Vol.21. – P.68-72.
- 8 Xu X., Liu H., Li W., Zhu L. A novel corrosion self-protective copper/liquid microcapsule composite coating // *Materials Letters*. – 2011. – Vol.65. – P.698–701.
- 9 Liu X., Zhang H., Wang J., Wang Z., Wang S. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol.206. – P.4976–4980.
- 10 Xu X., Zhu L., Li W., Liu H. A variable hydrophobic surface improves corrosion resistance of electroplating copper coating // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol.257. – P.5524–5528.
- 11 Benkoski J.J., Srinivasan R., Maranchi J.P. Self-healing coatings. – 2011. – US Patent US20110293958 A1.
- 12 Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. – Москва, Металлургия, 1985.

References

- 1 Damaskin BB, Petriy OA (1983) Introduction into Electrochemical Kinetics [Vvedenie v Elektrohimicheskuyu kinetiku]. High School [Vysshaya shkola], Moscow, Russia. (In Russian)
- 2 Bagockij VS (1988) Basics of Electrochemistry [Osnovy Elektrohimii]. Chemistry [Himiya], Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Whitehead AH, Simunkova H, Lammel P, Wosik J, Zhang N, Gollas B (2011) *Wear* 270:695-702.
- 4 Zarghami V, Ghorbani M (2014) *J Alloy Compd* 598:236–242.
- 5 Srivastava M, Balaraju JN, Ravishankar B, Rajama KS (2010) *Surf Coat Tech* 205:66-75.
- 6 Abdel Hamid Z, Ghayad IM (2002) *Mater Lett* 53:238-243.
- 7 Kim SK, Oh TS (2011) *T Nonferr Metal Soc* 21:68-72.
- 8 Xu X, Liu H, Li W, Zhu L (2011) *Mater Lett* 65:698-701.
- 9 Liu X, Zhang H, Wang J, Wang Z, Wang S (2012) *Surf Coat Tech* 206:4976-4980.
- 10 Xu X, Zhu L, Li W, Liu H (2011) *Appl Surf Sci* 257:5524-5528.
- 11 Benkoski JJ, Srinivasan R, Maranchi JP (2011) Self-healing coatings. US Patent US20110293958 A1.
- 12 Belen'kij MA, Ivanov AF (1985) Electrochemical Precipitation of Coatings [Elektroosazhdenie metallicheskih pokrytij]. Metallurgy [Metallurgija], Moscow, Russia. (In Russian)