

А.А. Жигалова^а, Ю.Е. Скар^а, Н.В. Амируллоева^б, И.В. Скар^а, В.И. Овчаренко^а

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Ni–P ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

^аГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

^бГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», г. Днепропетровск

Исследованы закономерности электроосаждения покрытий сплавом Ni–P из метансульфонатного электролита. При электроосаждении покрытий из электролита никелирования, содержащего от 0,03 до 0,12 моль/л гипофосфита натрия, образуются равномерные, гладкие, хорошо сцепленные с основой осадки сплава Ni–P. Увеличение концентрации гипофосфита натрия в электролите приводит к повышению содержания фосфора в осадках. Установленные закономерности являются аналогичными, полученным для сульфатного электролита. Покрытия сплавом никель-фосфор осаждаемые из метансульфонатного и сульфатного электролитов характеризуются повышенными внутренними напряжениями, значения которых возрастают с увеличением концентрации гипофосфита натрия в электролите. Электролитическим покрытиям никель-фосфор присуща повышенная микротвердость, значения которой возрастают при увеличении концентрации гипофосфита натрия в электролите. Никель-фосфорное покрытие обладают весьма тонкой структурой поверхности с малыми зёрнами, плотно прилегающими друг к другу. Степень блеска осадков Ni–P, измеренная относительно серебряного зеркала, достигает 20% для покрытий осажденных из метансульфонатного электролита и несколько ниже в случае использования сульфатного электролита. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что гальванопокрытия сплавом Ni–P, осажденные из метансульфонатного электролита обладают более высокими физико-химическими свойствами в сравнении с осадками, нанесенными из сульфатного электролита.

Ключевые слова: сплав никель-фосфор, метансульфонатный электролит, гипофосфит натрия, электроосаждение, физико-химические свойства, морфология.

Введение

Металлы семейства железа, сплавы и композиты на их основе обладают ценными физико-химическими, механическими и магнитными свойствами. В этой связи, исследование закономерностей электрохимического нанесения таких покрытий представляет одно из ключевых направлений современной гальванотехники [1]. Особое место среди гальванопокрытий принадлежит сплаву никель-фосфор, который характеризуется высокой микротвердостью и, соответственно, износостойкостью, повышенными защитными и магнитными свойствами, низким коэффициентом трения по ряду металлов [2–4].

Усовершенствование технологий получения высококачественных покрытий Ni–P обуславливает исследовательские работы по изучению влияния концентрации гипофосфита натрия в сульфатном электролите на состав электролитического сплава, его структуру и морфологию [5], условий нанесения осадков с повышенными

ми коррозионной стойкостью и твердостью, которые не уступают хромовым покрытиям [6]. Также рассматривается возможность модификации никель-фосфорных гальванопокрытий углеродными нанотрубками, включение которых в осадки приводит к изменению их структуры и физико-механических свойств [7,8].

При исследовании процесса электрохимического осаждения сплавов Ni–P из простых электролитов, как правило, используются сульфатные растворы. В то же время, работы последних лет в области метансульфонатных технологий показывают обнадеживающие результаты применения нового типа электролита на основе метансульфонової кислоты [9–13]. Поэтому, весьма актуальной представляется задача по установлению характера влияния концентрации гипофосфита натрия в метансульфонатном электролите на свойства получаемых осадков Ni–P.

Методика эксперимента

Электроосаждение гальванопокрытий сплавом Ni–P проводили при рН 3 и Т=333 К из

электролита следующего состава, содержащего 1,00 М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃ и переменную концентрацию NaH₂PO₄.

Содержание фосфора в покрытиях определяли рентгенофлуоресцентным методом путем прямого измерения без использования эталонов при помощи анализатора Expert 3L. Диапазон измерения массовых долей элементов – от 0,01% до 99,9%.

Внутренние напряжения никель-фосфорных покрытий толщиной 25 мкм определяли методом гибкого катода. Верхний конец изолированной с одной стороны медной пластинки был неподвижно закреплен, нижний конец свободен. В процессе электролиза под действием возникающих в осадке внутренних напряжений происходил изгиб катода. Уравнение для расчета внутренних напряжений σ (МПа) имеет вид [14]:

$$\sigma = \frac{E_k d_k (d_k + d_{oc}) z}{3l^2 d_{oc}}, \quad (1)$$

где E_k – модуль упругости катодной пластины, МПа; d_k – толщина катода, м; d_{oc} – толщина осадка, м; l – длина рабочей части катода, м; z – отклонение конца катода от начального положения, м.

Микротвердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора ПМТ-3 при нагрузке $P=100$ г и толщине покрытия 25 мкм. Значение микротвердости определяли по формуле [15]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{l^2}, \quad (2)$$

где l – длина диагонали отпечатка алмазной пирамидки, мкм.

Блеск покрытий измеряли относительно серебряного зеркала при помощи блескомера фотоэлектрического ФБ-2.

Микрофотографии покрытий Ni–P получали путем регистрации вторичных электронов при помощи растрового электронного микро-

скопа РЭМ-106И. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа в области пушки не превышало $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. Сила тока излучаемых пушкой первичных электронов составляла 85 мА.

Результаты эксперимента и обсуждение

При электроосаждении покрытий из метансульфонатного электролита никелирования, содержащего от 0,03 до 0,12 моль/л гипофосфита натрия, образуются равномерные, гладкие, хорошо сцепленные с основой осадки сплава Ni–P. Увеличение концентрации гипофосфита натрия в электролите приводит к повышению содержания фосфора в осадках (рис. 1,а). Включение фосфора в количестве 5 мас.% происходит уже при концентрации гипофосфита в растворе 0,03 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации фосфорсодержащей соли до 0,12 моль/л способствует повышению содержания фосфора в осадках не столь интенсивно. Плотность тока электроосаждения также оказывает влияние на состав сплава Ni–P. Так при повышении ее до 7 А/дм² наблюдается некоторое снижение содержания фосфора в покрытиях (рис. 1,б). Установленные закономерности являются аналогичными, полученным для сульфатного электролита. Причем, никель-фосфорные сплавы, осажденные из метансульфонатного и сульфатного электролитов при одинаковых условиях близки по составу.

Покрытия сплавом никель-фосфор осажденные из метансульфонатного электролита характеризуются повышенными внутренними напряжениями, значения которых возрастают с увеличением концентрации гипофосфита натрия в электролите (рис. 2,а). Очевидно, это связано со структурными изменениями кристаллической решетки покрытий, которые происходят в результате включения в осадки фосфора тем в большей степени, чем больше концентрация гипофосфита натрия в электролит. В покрытиях Ni–P происходит сжатие осадка, вызывающее внутренние напряжения растяжения. Аналогичный эффект наблюдается и при использо-

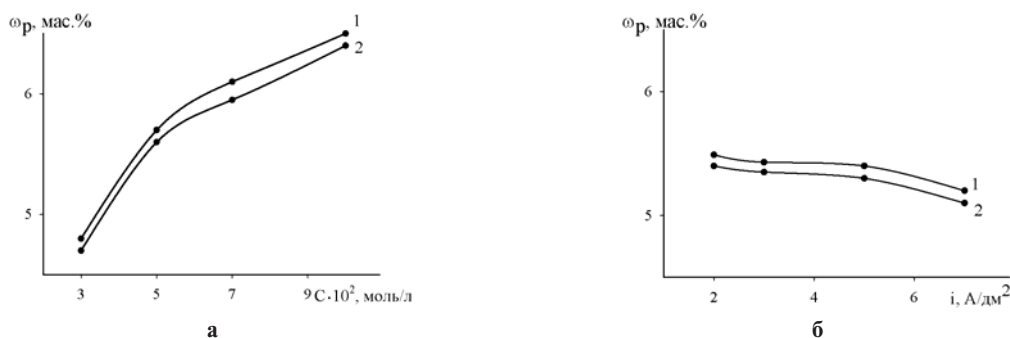


Рис. 1. Зависимость содержания фосфора в покрытиях Ni–P от концентрации гипофосфита натрия и плотности тока электроосаждения, полученных при плотности тока 2 А/дм² (а) и концентрации гипофосфита натрия 0,05 моль/л (б) из метансульфонатного (1) и сульфатного (2) электролитов

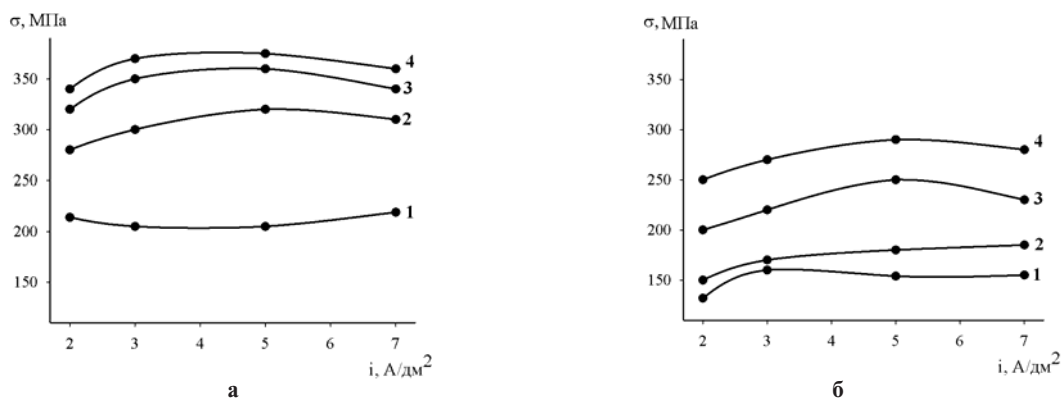


Рис. 2. Влияние плотности тока осаждения на внутренние напряжения никель-фосфорных осадков, полученных из метансульфатного (а) и сульфатного (б) электролитов в присутствии гипофосфита натрия моль/л: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07

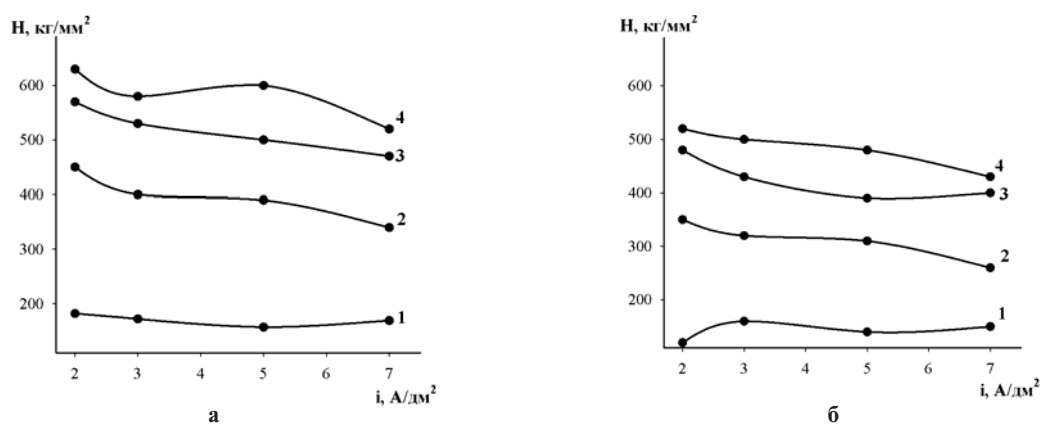


Рис. 3. Влияние плотности тока осаждения на микротвердость никель-фосфорных осадков, полученных из метансульфатного (а) и сульфатного (б) электролитов в присутствии гипофосфита натрия моль/л: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07

вании сульфатного электролита (рис. 2,б). Однако, внутренние напряжения покрытий, полученных из метансульфатного электролита, заметно превосходят напряжения, возникающие в осадках при электролизе в сульфатном электролите. Поскольку содержание фосфора в покрытиях, осажденных из этих электролитов приблизительно одинаково, то установленные отличия в значениях внутренних напряжений могут быть обусловлены разным количественно-фазовым составом. При увеличении плотности тока внутренние напряжения покрытий, осажденных из метансульфатного электролита, изменяются незначительно. Для сульфатного электролита также характерно слабое влияние плотности тока на внутренние напряжения гальванопокрытий сплавом Ni–P.

Электролитическим покрытиям никель-фосфор присуща повышенная микротвердость, значения которой возрастают при увеличении концентрации гипофосфита натрия в электролите. Микротвердость осадков, полученных из метансульфатного электролита превосходит таковую для сульфатного электролита (рис. 3). Зависимость микротвердости никель-фосфор-

ных покрытий от плотности тока характеризуется некоторым снижением значений при повышении плотности тока, что может быть связано с уменьшением содержания фосфора в покрытиях (рис. 1).

Поскольку микротвердость является структурно-чувствительным свойством, зависящим от числа дефектов в кристаллической решетке покрытий, то очевидно, что увеличение микротвердости осадков Ni–P в сравнении с никелевым покрытием вызвано искажением кристаллической решетки покрытий, повышением плотности дислокаций и снижением их подвижности, а также измельчением зерен осадков. Последнее можно наблюдать при сопоставлении морфологии никелевых покрытий и покрытий сплавом никель-фосфор (рис. 4,5). Осадки Ni–P, полученные из метансульфатного и сульфатного электролитов характеризуются значительно меньшим размером зерен в сравнении с осадками никеля.

Никель-фосфорное покрытие, осажденное из метансульфатного электролита, обладает весьма тонкой структурой поверхности с малыми зернами, плотно прилегающими друг к дру-

гу (рис. 4,б). Аналогично, морфология поверхности сплава Ni–P, осажденного из сульфатного электролита (рис. 5,б), также однородна и сглажена.

Размер зерен никель-фосфорных покрытий существенно уменьшается при увеличении содержания фосфора в сплаве, что проявляется в повышении отражательной способности таких осадков. Как известно, при уменьшении размера зерен до длины волны коротких световых волн, составляющей 0,4 мкм, микрошероховатости на поверхности покрытия окажутся не уловимыми и осадок будет блестящим.

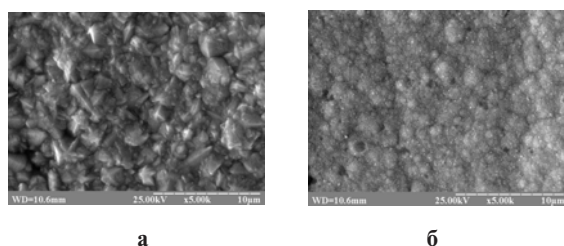


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий никелем (а) и сплавом никель-фосфор (б), полученных из метансульфонатного электролита

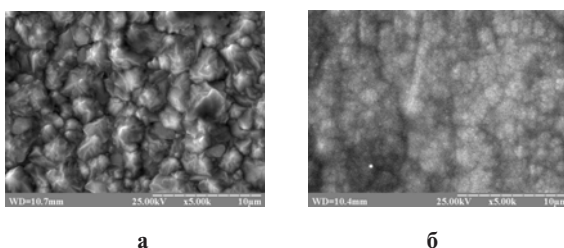


Рис. 5. Морфология поверхности покрытий никелем (а) и сплавом никель-фосфор (б), полученных из сульфатного электролита

Степень блеска осадков Ni–P, измеренная относительно серебряного зеркала, достигает 20% при электроосаждении покрытий из метансульфонатного электролита и несколько ниже в случае использования сульфатного электролита. Наибольшие значения степени блеска соот-

ветствуют области низких значений плотности тока и с повышением ее снижаются на несколько процентов. Последнее может быть связано с уменьшением содержания фосфора в осадках при повышении плотности тока.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что гальванопокрытия сплавом Ni–P, полученные из метансульфонатного электролита обладают более высокими физико-химическими свойствами в сравнении с осадками, нанесенными из сульфатного электролита. Ввиду того, что исследованные свойства определяются особенностями кристаллической структуры покрытий, обнаруженные отличия следует связать с различной искаженностью кристаллической решетки осадков, полученных из метансульфонатного и сульфатного электролитов. Не одинаковое количество дефектов структуры может быть обусловлено разным фазовым составом фосфорсодержащих покрытий, электроосажденных из исследуемых электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Djokic Stojan S. Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals // J Electrochem Soc. – 1999. – Vol.146. – P.1824–1828.
2. Nanocrystallization studies of an electroless plated Ni–P amorphous alloy / Revesz A., Lendvai J., Loranth J., Padar J., Bakonyi I. // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol.148. – P.715–720.
3. Effect of ammonium on low temperature electro-deposition of Ni–P alloys / L. Li, Yi. Zhang, S. Deng, Y. Chen // Mater. Lett. – 2003. – Vol.57. – P.3444–3448.
4. Carbajal J.L., White R.E. Electrochemical production and corrosion testing of amorphous Ni–P. // J Electrochem. Soc. – 1988. – Vol.135. – P.2952–2957.
5. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni–P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits / Liping Wang, Yan Gao, Tao Xu, Qunji Xue. // Applied Surface

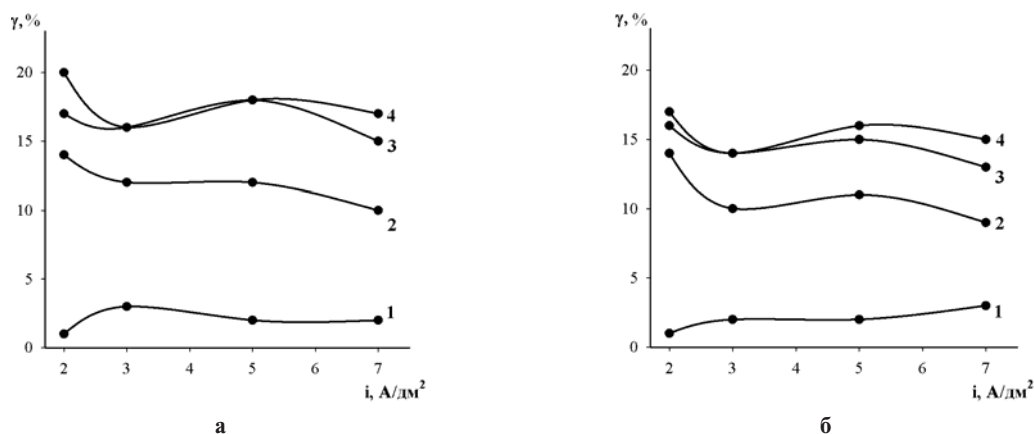


Рис. 6. Влияние плотности тока осаждения на степень блеска никель-фосфорных осадков, полученных из метансульфонатного (а) и сульфатного (б) электролитов в присутствии гипофосфита натрия моль/л: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07

Science. – 2006. – Vol.252. – P.7361-7372.

6. *Electrochemical deposition and characterization of Ni–P alloy thin films* / Mahalingam T., Raja M., Thanikaikarasan S., Sanjeeviraja C., Velumani S., Moon Hosun, Kim Yong Deak // *Materials Characterization*. – 2007. – Vol.58. – P.800-804.

7. Liu B., Liu L.R., Liu X.J. Effects of carbon nanotubes on crystallization in amorphous Ni–P electroplating coating // *Surface Engineering* – 2013. – Vol.29. – P.800-804.

8. Yosuke Suzuki, Susumu Arai, Morinobu Endo. Electrodeposition of Ni–P Alloy–Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films// *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – Vol.157(1). – P.50-53.

9. *Электроосаждение оловянных покрытий из метансульфоновых электролитов в присутствии неионогенных и анионоактивных ПАВ* / Данилов Ф.И., Скар Ю.Е., Харенко Е.В. и др. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2008. – № 2. – С.174-176.

10. *Гальванопокрытия сплавом Ni–Co, полученные из метансульфонатных электролитов* / Ф.И. Данилов, И.Г. Ткач, И.В. Скар, Ю.Е. Скар // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2014. – Т.50. – С.535.

11. *Структура и свойства сплавов Ni–Co, электроосажденных из метансульфонатных электролитов* / Данилов Ф.И., Самофалов В.Н., Скар И.В., Скар Ю.Е., Баскевич А.С., Ткач И.Г. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2015. – Т.51. – С.522.

12. Данилов Ф.И., Скар И.В., Скар Ю.Е. Кинетика электроосаждения никеля из метансульфонового электролит // *Электрохимия*. – 2011. – Т.47. – С.1109.

13. Данилов Ф.И., Скар И.В., Скар Ю.Е. Электроосаждение сплава Ni–Fe из метансульфонатных электролитов // *Электрохимия*. – 2014. – Т.50. – С.326.

14. Шмелева Н.М. Контролер работ по металлопокрытиям. – М.: Металлургия, 1966. – 175 с.

15. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

Поступила в редакцию 08.09.2015

ELECTRODEPOSITION OF NI–P COATINGS FROM METHANESULFONATE ELECTROLYTE

A.A. Zhigalova^a, Y.E. Sknar^a, N.V. Amirulloeva^{a,b}, I.V. Sknar^a, V.I. Ovcharenko^a

^aUkrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

^bPrydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnepropetrovsk, Ukraine

The regularities of the electrodeposition process of Ni–P coatings are investigated. Uniform and smooth coatings of Ni–P alloy with a good adhesion to the substrate are obtained from a nickel methanesulfonate bath containing 0.03 to 0.12 mol/L sodium hypophosphite. The content of phosphorus in the coatings increases with an increase in the concentration of sodium hypophosphite in electrolyte. The established regularities are similar to those observed for the sulfate electrolyte. The nickel-phosphorus coatings deposited from both methanesulfonate electrolytes and sulfate ones are characterized by increased internal stresses which values increase with increasing concentrations of sodium hypophosphite in the bath.

Nickel-phosphorus electrodeposits show enhanced microhardness values, their microhardness being increased with increasing concentration of sodium hypophosphite in electrolyte. Nickel-phosphorus coating exhibit a fine surface structure with small grains which are in close contact with each other. The brightness degree of Ni–P deposits measured relative to a silver mirror reaches 20% for the coatings electrodeposited from methanesulfonate electrolytes and is slightly lower than that in the case of sulfate electrolytes. The experimental data indicate that the Ni–P alloy electrodeposits obtained from methanesulfonate electrolytes exhibit enhanced physicochemical properties in comparison with the coatings deposited from sulfate electrolytes.

Keywords: nickel-phosphorus alloy; methanesulfonate electrolyte; sodium hypophosphite; electrodeposition; physicochemical properties; morphology.

REFERENCES

1. Djokic S.S. Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, vol. 146, pp. 1824-1828.

2. Revesz A., Lendvai J., Loranth J., Padar J., Bakonyi I. Nanocrystallization studies of an electroless plated Ni–P amorphous alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, pp. 715-720.

3. Li L., Zhang Yi., Deng S., Chen Y. Effect of ammonium on low temperature electrodeposition of Ni–P alloys. *Materials Letters*, 2003, vol. 57, pp. 3444-3448.

4. Carbajal J.L., White R.E. Electrochemical production and corrosion testing of amorphous Ni–P. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, vol. 135, pp. 2952-2957.

5. Wang L., Gao Y., Xu T., Xue Q. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni–P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, pp. 7361-7372.

6. Mahalingam T., Raja M., Thanikaikarasan S., Sanjeeviraja C., Velumani S., Hosun M., Yong D.K. Electrochemical deposition and characterization of Ni–P alloy thin films. *Materials Characterization*, 2007, vol. 58, pp. 800-804.

7. Liu B., Liu L.R., Liu X.J. Effects of carbon nanotubes on crystallization in amorphous Ni–P electroplating coating. *Surface Engineering*, 2013, vol. 29, pp. 800-804.

8. Suzuki Y., Arai S., Endo M. Electrodeposition of Ni–P alloy-multiwalled carbon nanotube composite films. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 1, pp. 50-53.

9. Danilov F.I., Sknar Yu.E., Kharenko E.V. Elektroosazhdenie olovjannykh pokrytii iz metansul'fonovykh elektrolitov v prisutstvii neionogennykh i anionoaktivnykh PAV [Electrodeposition of tin coatings from methanesulfonate electrolytes in the presence of nonionic and anionic surfactants]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, vol. 2, pp. 174-176. (in Russian).

10. Danilov F.I., Tkach I.G., Sknar I.V., Sknar Yu.E. Ni–Co alloy coatings obtained from methanesulfonate electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, pp. 639-642.

11. Danilov F.I., Samofalov V.N., Sknar I.V., Sknar Yu.E., Baskevich A.S., Tkach I.G. Structure and properties of Ni–Co alloys electrodeposited from methanesulfonate electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015, vol. 51, no. 5, pp. 812-816.

12. Danilov F.I., Sknar I.V., Sknar Yu.E. Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, pp. 1035-1042.

13. Danilov F.I., Sknar I.V., Sknar Yu.E. Electroplating of Ni–Fe alloys from methanesulfonate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, vol. 50, pp. 293-296.

14. Shmelev N.M., *Kontroler rabot po metallopokrytiyam* [The controller of works in electroplating]. Metallurgy, Moscow, 1966. 175 p. (in Russian).

15. Gamburg Y.D., *Gal'vanicheskie pokrytiya* [Electrodeposited coatings]. Technosfera, Moscow, 2006. 216 p. (in Russian).