

УДК 544.654.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЕМ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ИЗ МАЛОТОКСИЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКОЙ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Киреева С.Н., Власов Д.Ю.

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», Пенза, Россия, (440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40), e-mail: Sergey58_79@mail.ru

Исследован процесс формирования гальванических покрытий никелем из кислого электролита с добавкой молочной кислоты в потенциостатическом режиме импульсного электролиза. Получены зависимости катодного выхода по току никеля и качества покрытий от основных параметров процесса (амплитудного значения потенциалов электрода, частоты и скважности импульсного тока, температуры) и состава электролита. Экспериментально обосновано расстояние от капилляра хлоридсеребряного электрода до поверхности рабочего электрода. Показаны преимущества потенциостатического режима импульсного электролиза перед гальваностатическим режимом импульсного электролиза и стационарным режимом. На основании проведенных исследований рекомендованы состав электролита и режимы формирования качественных гальванических покрытий никелем со скоростью процесса – 14,3 мкм/ч. Разработанный электролит в качестве добавки содержит малотоксичную молочную кислоту, что делает данную технологию экологически менее опасной по сравнению с применяемыми в настоящее время технологиями.

Ключевые слова: никель, потенциостатический режим, импульсный электролиз, молочная кислота, гальванические покрытия.

RESEARCH OF PROCESS OF FORMING OF GALVANIZATIONS BY NICKEL IN THE POTENTIOSTATIC PULSE ELECTROLYSIS FROM LOW-TOXIC THE ELECTROLYTE WITH THE LACTIC ACID

Kireev S.J., Perelygin J.P., Kireeva S.N., Vlasov D.J.

Penza State University, 40 Krasnaya street, Penza, 440026, Russia, E-mail: Sergey58_79@mail.ru

Process of forming of galvanizations by nickel of a sour electrolyte with the lactic acid component in potentiostatic pulse electrolysis is examined. Dependences of a cathodic current efficiency of nickel and quality of coverage's on process key parameters (a crest value of potentials of an electrode, frequency and porosity of a pulsing current, temperature) and composition of an electrolyte are received. Experimentally the distance from a capillary Ag/AgCl an electrode to a surface of a working electrode is justified. Advantages potentiostatic pulse electrolysis before galvanostatic pulse electrolysis and a stationary condition are displayed. On the basis of the made researches composition of an electrolyte and conditions of forming of qualitative galvanizations by nickel with speed of process - 14,3 microns/H are recommended. The designed electrolyte in the capacity of components contains low-toxic lactic acid that does the yielded technique ecologically less dangerous in comparison with techniques applied now.

Keywords: nickel, potentiostatic pulse electrolysis, pulse electrolysis, lactic acid, galvanizations.

Введение

Процесс никелирования широко применяется в промышленности. Наиболее распространенными электролитами, используемыми для нанесения матовых и блестящих никелевых покрытий, являются электролиты типа Уотса, содержащие в своем составе около 1 моль/л никеля [1; 7]. При эксплуатации данных растворов на катоде наряду с разрядом ионов никеля наблюдается восстановление воды и образование гидроксид-ионов, которые вызывают увеличение значений pH раствора [8]. Для решения данной проблемы в электролит вводят добавки, обладающие буферными свойствами.

Для получения блестящих и полублестящих покрытий непосредственно в процессе электролиза в электролит вводят блескообразующие добавки, которые, как правило, негативным образом влияют на функциональные свойства формируемых покрытий, а также способствуют питтингообразованию [8].

Еще одним недостатком применяемых технологий является необходимость поддержания достаточно высоких температур (50-60 °С) раствора.

Таким образом, разработка электролита и высокопроизводительной технологии формирования гальванических покрытий никелем из малотоксичного, экологически малоопасного электролита является весьма актуальной и своевременной целью.

Для достижения поставленной цели в качестве добавки можно предложить молочную кислоту, которая выступает в роли поверхностно активного вещества, комплексообразователя и буферной добавки, а также использование нестационарных режимов электролиза (импульсный ток), которые имеют ряд преимуществ перед стационарным режимом и позволяют формировать покрытия высокого качества с улучшенным комплексом свойств без введения дополнительных блескообразующих добавок, а также повысить скорость процесса [4; 5].

Методика эксперимента

Определение оптимального режима электролиза проводили в прямоугольной ячейке объемом 0,2 л с применением в качестве катода медных (М00) и стальных (08Х18Н10Т) пластин площадью $4 \cdot 10^{-4}$ м² и графитовых анодов. Подготовка катода проводилась в соответствии с требованиями [1].

Для приготовления растворов использовали реактивы марки «ч.» или «х.ч.» и дистиллированную воду. Выработка электролита по ионам металла не превышала 5%.

В качестве источника тока, регистратора зависимости потенциала и силы тока во времени использовали потенциостат IPC-ProMF, подключенный к персональному компьютеру. Потенциалы измерены относительно хлоридсеребряного электрода (ЭВЛ-1М) и пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. рН электролита определяли рН-метром-иономером И-160. Электропроводность раствора определяли с помощью кондуктометра КЭЛ-1М.

Для расчета катодного выхода по току никеля при использовании импульсного тока использовали общее количество электричества, прошедшее через электрохимическую систему, которое определялось интегрированием зависимости силы тока от времени [4].

Результаты и их обсуждение

В ходе данной работы было исследовано влияние основных режимов импульсного электролиза (амплитудных значений потенциалов первого (E_1) и второго (E_2) импульсов,

следующих друг за другом, а также их длительностей (τ_1 и τ_2) (рис. 1)) и состава электролита на катодный выход по току никеля и качество осаждаемых покрытий.

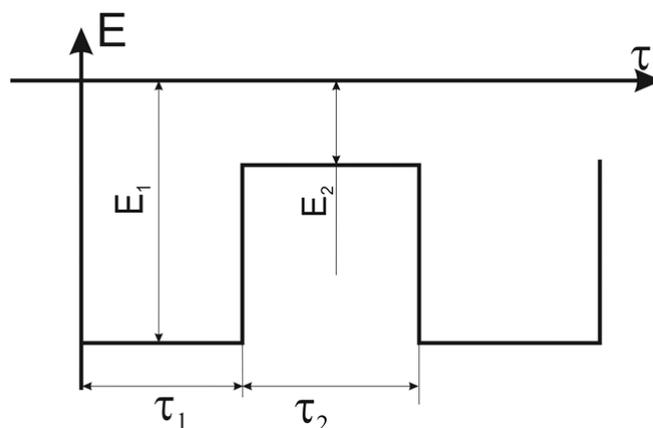


Рис. 1. Параметры потенциостатического режима импульсного электролиза, задаваемые в данном исследовании.

Исследование зависимости катодного выхода по току никеля от технологических параметров процесса проводили в электролите следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,86 моль/л, молочная кислота – 0,3 моль/л, при рН равном 3,5 и температуре 20 °С.

При работе в потенциостатическом режиме необходимо задавать и поддерживать постоянной величину потенциала рабочего электрода. При этом необходимо учитывать омическое падение потенциала в электролите, которое зависит, прежде всего, от электропроводности раствора, состояния поверхности электрода и аппаратного оформления процесса, в частности от расстояния между капилляром хлоридсеребряного электрода и поверхностью электрода.

Для плоского электрода сопротивление электролита прямо пропорционально зависит от расстояния между капилляром Лuggина-Габера и поверхностью электрода и обратно пропорционально от удельной электропроводности раствора электролита [6]. Таким образом, можно предположить, что чем ближе капилляр будет подведен к поверхности электрода, тем меньше омические потери потенциала. Для снижения электрического сопротивления раствора в электролит дополнительно вводился сульфат натрия.

Однако при слишком близком расположении капилляра электрода сравнения возникает эффект экранирования поверхности электрода, а также разрыв цепи пузырьками выделяющегося газа. Для определения оптимального расстояния между капилляром и поверхностью электрода был проведен эксперимент, в котором исследовалось значение силы тока, протекающего через электрохимическую систему при постоянном значении потенциалов E_1 и E_2 и различном расстоянии между капилляром электрода сравнения и поверхностью электрода (рис. 2, 3).

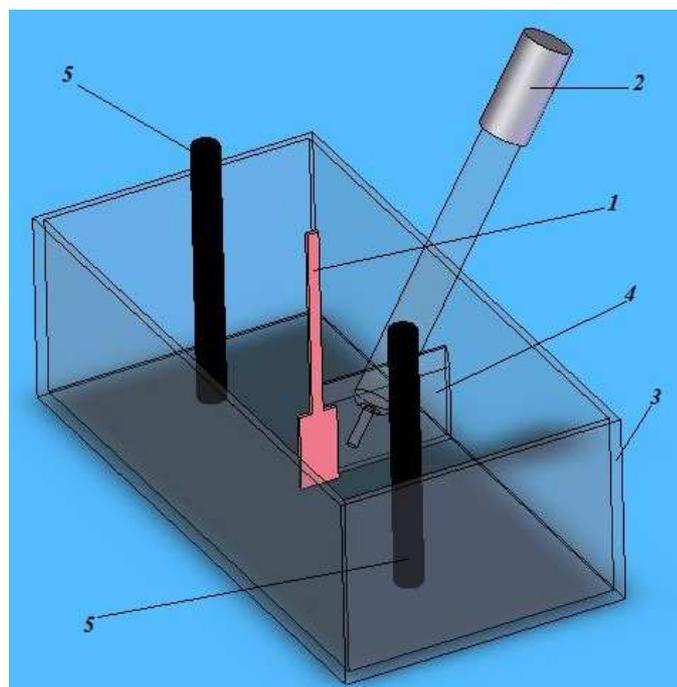


Рис. 2. Схема взаимного расположения рабочего электрода и электрода сравнения:
 1 – рабочий электрод; 2 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 3 – ячейка; 4 –
 шкала; 5-аноды.

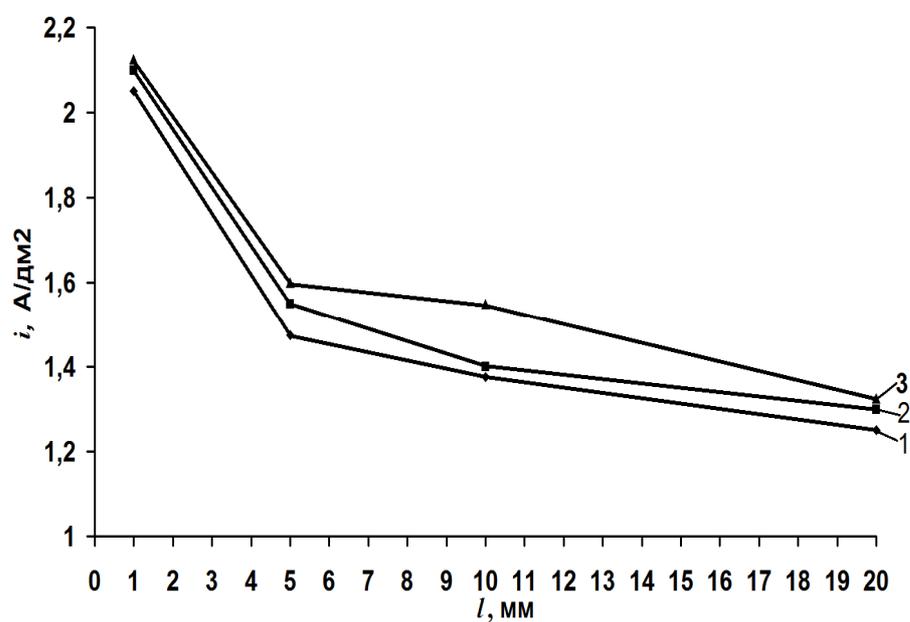


Рис. 3. Зависимость плотности тока (i) от расстояния (l) между рабочим электродом и капилляром электрода сравнения при различном содержании сульфата натрия в электролите никелирования: 1 – без добавления сульфата натрия; 2 – концентрация сульфата натрия 0,07 моль/л; 3 – концентрация сульфата натрия 0,14 моль/л.

Увеличение концентрации сульфата натрия в электролите приводит к повышению электропроводности раствора, так, при концентрациях 0, 0,07 и 0,14 моль/л электропроводность раствора составляет 6,1, 6,5 и 6,7 См/м соответственно.

Таким образом, проведенные исследования позволили на основании изучения зависимости плотности тока, выхода никеля по току, а также качества покрытий от расстояния капилляра электрода сравнения от поверхности рабочего электрода найти оптимальное расстояние, которое составляет 5 мм. Взаимное положение электродов не менялось в ходе всех нижеприведенных экспериментов.

Изменение потенциала импульса E_1 от -800 до -1200 мВ при $E_2 = -700$ мВ, ($\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с) не приводит к значительному изменению катодного выхода по току никеля, однако при $E_1 = -900$ мВ осаждаются покрытия наилучшего качества. Смещение потенциала электрода в область более отрицательных значений приводит к ухудшению качества покрытия (отслаиванию и подгару в углах пластинки).

Добавление сахарина в количестве 0,1 г/л приводит к снижению катодного выхода по току никеля от 89 до 82% и снижает внутреннее напряжения сжатия со 140 до 130 МПа, при этом ухудшения качества покрытия не происходит. Дальнейшее увеличение концентрации сахарина в растворе значительно снижает выход по току и ухудшает качество получаемых никелевых покрытий.

Исследование влияния изменения E_2 проводили при $E_1 = -900$ мВ и $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с, при этом определяли VT_k и качество никелевого покрытия. В интервале E_2 (-400 – -700) мВ происходит увеличение VT_k от 75 до 89%, при значении $E_2 = -700$ мВ наблюдается наилучшее качество покрытия и максимальный выход металла по току.

С увеличением частоты от 1 до 2 Гц наблюдается рост катодного выхода по току никеля с 81 до 89%. Дальнейшее увеличение частоты до 20 Гц приводит к снижению катодного выхода по току никеля до 80%, что связано с увеличением доли тока, затраченной на перезарядку двойного электрического слоя. Поэтому увеличение частоты импульсного тока в потенциостатическом режиме выше 20 Гц нецелесообразно.

Исследование зависимости катодного выхода по току никеля от скважности импульсного тока проводили при длительности первого импульса равного 0,25 с.

С увеличением скважности от 1,2 до 2 происходит возрастание катодного выхода по току никеля от 72 до 89%, дальнейший рост скважности снижает катодный выход по току никеля. Последующие исследования проводили при следующем режиме: $E_1 = -900$ мВ, $E_2 = -700$ мВ и $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с.

Изменение концентрации ионов никеля в исследуемом растворе от 0,34 до 1,03 моль/л приводит к увеличению катодного выхода по току никеля от 50 до 89% и увеличению скорости осаждения (v_{oc} , мкм/ч) никелевых покрытий.

В данном диапазоне концентраций зависимость скорости осаждения от концентрации ионов никеля в растворе достаточно точно (коэффициент корреляции 0,91) описывается следующим уравнением:

$$v_{oc} = 18,8 - 4,5 / C_{(Ni^{2+})}$$

Анализ зависимости $v_{oc} = f(C_{(Ni^{2+})})$ позволяет определить порядок реакции по ионам никеля в растворе. Для этого необходимо построить зависимость в координатах $\ln v_{oc} = f(\ln C_{(Ni^{2+})})$, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по ионам никеля. Для данного случая порядок реакции равен 0,83, что свидетельствует о стадийности процесса разряда ионов никеля на катоде.

Дальнейшее повышение содержания ионов никеля в электролите не оказывает заметного влияния на катодный выход по току и, следовательно, нецелесообразно. Наилучшее качество покрытия наблюдается при концентрации ионов никеля в растворе 0,86 моль/л.

При содержании ионов никеля в растворе 0,86 моль/л изменение концентрации молочной кислоты в электролите от 0,1 до 0,5 моль/л уменьшает катодный выход по току никеля и скорость его осаждения. Равномерные блестящие покрытия никелем получаются при концентрации данной добавки 0,3 моль/л. Повышение концентрации выше 0,5 моль/л молочной кислоты не целесообразно.

Исследование влияния рН электролита на катодный выход по току никеля проводилось в диапазоне от 1,5 до 5,5. В интервале рН от 1,5 до 3,5 наблюдается рост катодного выхода по току никеля от 5 до 89%. Дальнейшее повышение рН ведет к снижению катодного выхода по току и потере устойчивости раствора. Так, при значениях рН выше 5,5 наблюдается выпадение осадка. Покрытия наилучшего качества осаждаются при рН=3,5.

На основании проведенных исследований для электролитического осаждения полублестящих равномерных никелевых покрытий можно рекомендовать следующий состав электролита и режим электролиза:

NiSO ₄ ·7H ₂ O, моль/л	0,3 – 1,1
Молочная кислота, моль/л	0,1 - 0,6
Сахарин, г/л	0,1
рН	3,2-3,7

Температура, °С	20-30
E_1 , мВ	-900
E_2 , мВ	-700
$\tau_1 = \tau_2$, с	0,25

При указанном режиме получают равномерные полублестящие покрытия никелем с выходом по току 87-91% и скоростью электроосаждения – 14,3 мкм/ч, что на 10-15% превосходит значения скорости, приведенные в [8] этого же электролита при стационарном режиме электролиза.

Выводы

Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры процесса формирования гальванических покрытий никелем с использованием потенциостатического режима импульсного электролиза. Результаты исследования показывают преимущества потенциостатического режима импульсного электролиза перед стационарным режимом и гальваностатическим режимом импульсного электролиза. В первую очередь это связано с увеличением скорости процесса без изменения состава электролита. Данные преимущества авторами доказаны на примере и других металлов, а именно цинка [3] и олова [2].

Список литературы

1. ГОСТ 9.305–84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. - М. : Госстандарт, 1988. – 183 с.
2. Киреев С.Ю., Панюшкина Л.И. Потенциостатический режим импульсного электролиза как возможность интенсификации процесса электроосаждения олова // Покрытия и обработка поверхности : тезисы докл. X Междунар. конф. – М., 2013. – С. 46-47.
3. Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П., Власов Д.Ю., Панюшкина Л.И. Потенциостатический режим импульсного электролиза как возможность интенсификации процесса электроосаждения цинка // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении : сб. ст. IX Всероссийской научно-практич. конференции. - Пенза, 2012. – С. 32-34.
4. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев : Наук. думка, 1989. - 168 с.
5. Наумов Л.В. Закономерности электроосаждения сплава кобальт-никель при различных режимах электролиза // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – № 1 (25). – С. 76–84.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М. : Химия, 1967. – 856 с.

7. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. – М. : Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
8. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / С.Ю. Киреев, Ю.П. Перельгин, В.В. Липовский, Н.В. Ягниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. 16, № 2. – С. 14-16.

Рецензенты:

Кошев А.Н., д.х.н., профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы», ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г.Пенза.

Розен А.Е., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Сварочное, литейное производство и материаловедение», ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», г. Пенза.