

Олександра ЖИГАЛОВА, Юрій СКНАР, Ірина СКНАР

НАНЕСЕННЯ ГАЛЬВАНОПОКРИТТІВ Ni-P ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

*ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”
просп. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005. E-mail: zhigalova1028@gmail.com*

Oleksandra ZHIGALOVA, Yuriy SKNAR, Irina SKNAR

ELECTRODEPOSITION OF Ni-P COATINGS FROM METHANESULFONATE ELECTROLYTE

*Ukrainian State University of Chemical Technology
8, Gagarin Ave, Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine. E-mail: zhigalova1028@gmail.com*

ABSTRACT

The electrolytic of the alloys of nickel and phosphorus are characterized by high corrosion resistance, micro-hardness, wear resistance, decorative, catalytic and magnetic properties. The physical-chemical properties of Ni-P coatings depend on the ratio of components in the alloy and their structure. The type of electrolyte is the main variable factor that affects on the physical-chemical characteristics of the coatings.

We have added sodium hypophosphite in gradually increasing quantities to the methanesulfonate and sulfate electrolytes. Electroplating Ni-P alloy prepared at pH 3, T=333K and current densities of 2, 3, 5, 7 A/dm² for each concentration of sodium hypophosphite. Increasing the concentration of sodium hypophosphite in the electrolyte results in an increase phosphorus content in the coatings. It was found, the phosphorus content in the coatings deposited from methanesulfonate and sulfate electrolytes are not particularly distinguished. The current density of the electrodeposition affects on the phosphorus content of deposits. Increasing the current density leads to a reduction of phosphorus content in the coatings. It was found, the phosphorus enters into the deposits during electrodeposition of nickel-phosphorus coatings by the electrochemical and chemical disproportion of hypophosphite-anion. The surface of the nickel-phosphorus coating is characterized by a smaller grain size in comparison with nickel coating. The nickel-phosphorus alloy deposited from the methanesulfonate electrolyte characterized by increased internal stresses which increase with increasing concentration of sodium hypophosphite in the electrolyte. This effect was associated with structural changes in the crystal lattice of coatings. Nickel-phosphorus coatings have a high microhardness which grows with increasing concentration of sodium hypophosphite in the electrolyte. The microhardness of the deposits obtained from methanesulfonate electrolyte exceeds of the sulfate electrolyte.

KEY WORDS: *nickel-phosphorus alloy; methanesulfonate electrolyte; sodium hypophosphite; electrodeposition; microhardness; kinetic studies.*

ВСТУП

Метал-фосфорні покриття володіють рядом цінних фізичних, хімічних і магнітних властивостей. Серед таких покриттів особливе місце займають покриття сплавом Ni-P, вони характеризуються високою корозійною тривкістю, мікротвердістю, знотивкістю, підвищеними захисними та магнітними властивостями [1, 2]. При співосажденні нікелю з фосфором одержують більш мікрокристалічні покриття, у деяких випадках з аморфною структурою, що значною мірою впливає на магнітні властивості [3].

Одним із найважливіших чинників, що впливає на фізико-хімічні властивості покриттів Ni-P, є концентрація фосфоровмісної сполуки в електроліті. Саме тому встановлення взаємозв'язку між різними факторами процесу одержання таких покриттів, їх складом та властивостями є важливим предметом досліджень. Більшість робіт у даному напрямку присвячено покриттям, одержаним із сульфатних електролітів. Проте на сьогодні відкриваються нові перспективи використання електролітів на основі метилсульфонової кислоти [4-6], що зумовлює актуальність досліджень кінетики електроосадження сплавів Ni-P із метилсульфонатного електроліту і властивостей одержуваних покриттів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електроосадження гальванопокриттів сплавом Ni-P проводили на мідну прямокутну пластинку площею 12 см² при рН 3, T = 333 К та густинах струму 2, 3, 5, 7 А/дм² із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, до яких додавали натрій гіпофосфіт у поступово зростаючій кількості C, моль/л: 0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,12. Склад метилсульфонатного електроліту: 1,00 М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃, C М NaH₂PO₂. Склад сульфатного електроліту: 1,00 М NiSO₄, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃, C М NaH₂PO₂. Товщина покриттів складала 25 мкм. В якості анодів використовували нікель марки НПА-1.

Вміст фосфору в покриттях, осаджених із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, визначали за допомогою диференційного фотоколориметричного методу.

Поляризаційні залежності одержували за допомогою серійного блоку приладів: потенціостат ПИ-50-1, програматор ПР-8; двохкоординатний самописець ЛКД-4-003; трьохелектродна скляна електролітична комірка.

Внутрішні напруження нікель-фосфорних покриттів визначали методом гнучкого катоду.

Мікротвердість покриттів за Віккерсом вимірювали за допомогою приладу ПМТ-3 за навантаження Р = 100 г. Мікрофотографії покриттів Ni-P одержували за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106І.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

При електроосадженні покриттів із метилсульфонатного електроліту нікелювання, який містить натрій гіпофосфіт, в осади потрапляє певна кількість фосфору. Збільшення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті призводить до збільшення вмісту фосфору в покриттях (рис. 1). Причому, зростання кількості фосфору в осадах при підвищенні концентрації натрій гіпофосфіту понад 0,03 моль/л відбувається значно повільніше порівняно з областю низьких концентрацій фосфоровмісної сполуки в електроліті. Звертає на себе увагу зміна складу одержуваних сплавів залежно від густини струму, збільшення якої від 2 до 7 А/дм² призводить до суттєвого зменшення мольної долі фосфору в осадах.

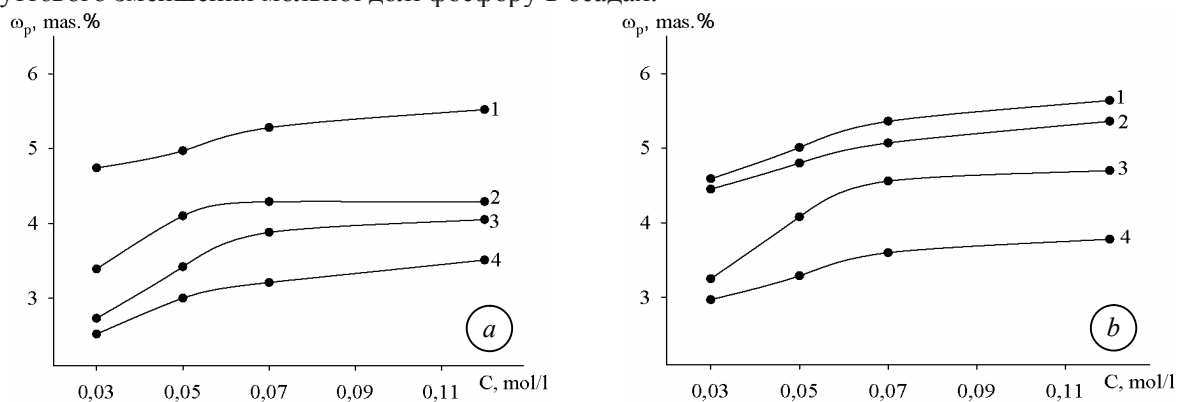


Рис. 1. Залежність вмісту фосфору в нікель-фосфорних покриттях від концентрації натрій гіпофосфіту в метилсульфонатному (а) та сульфатному (б) електролітах:

1 – 2 А/дм²; 2 – 3 А/дм²; 3 – 5 А/дм²; 4 – 7 А/дм².

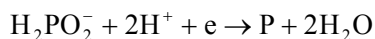
Fig. 1. Dependence phosphorus content in the nickel-phosphorous coatings on the sodium hypophosphite concentration in the methanesulfonate (a) and the sulfate (b) electrolytes:

1 – 2 A/dm²; 2 – 3 A/dm²; 3 – 5 A/dm²; 4 – 7 A/dm².

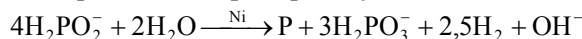
Нікель-фосфорні сплави, осаджені за однакових умов із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, близькі за складом, і криві залежності вмісту фосфору в покриттях від концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті мають схожу тенденцію росту. Така подібність також стосується впливу густини струму на вміст фосфору в осадах. Проте слід зазначити, що збільшенню густини струму електролізу в сульфатному електроліті відповідає менш стрімке зменшення вмісту фосфору в осадах проти метилсульфонатного електроліту.

Формування нікель-фосфорних покриттів відбувається за присутності в електроліті дже рела фосфору, зокрема натрій гіпофосфіту. Потрапляння фосфору в осади може відбуватися в

результаті утворення його при електрохімічному відновленні гіпофосфіт-аніона за реакцією:



та внаслідок перебігу хімічної реакції диспропорціонування:



Електрохімічну реакцію відновлення гіпофосфіт-аніона можна дослідити шляхом одержання катодних вольтамперограм у його розчинах. Відповідні вольтамперні залежності реєстрували на покритій нікелем мідній пластині в розчині натрій метилсульфонату з концентрацією 4 моль/л та перемінній концентрації натрій гіпофосфіту (рис. 2). При кислотності розчину рН 3 спостерігається площадка граничної густини струму виділення водню з іонів гідроксонію, що ускладнює ідентифікацію сигналу, викликаного струмом електровідновлення гіпофосфіт-аніона. Збільшення значення рН до 5 дозволяє фіксувати площадку граничного струму, яка відповідає електровідновленню гіпофосфіт-аніона. Підтвердженням цього є пропорційне зростання граничного струму при збільшенні концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті.

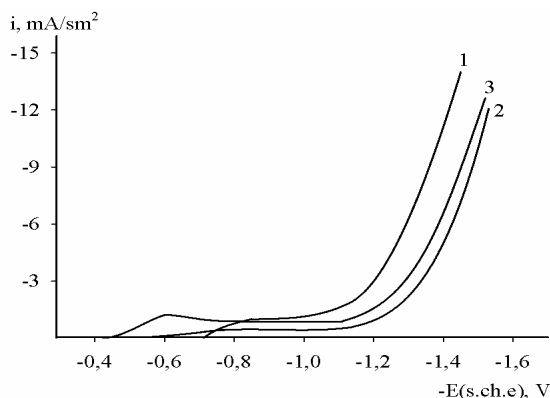


Рис. 2. Катодні вольтамперограми в метилсульфонатному електроліті, який містить NaH_2PO_2
1 – 0,12 моль/л, рН 3; 2 – 0,12 моль/л, рН 5;
3 – 0,6 моль/л, рН 5.

Fig. 2. The cathodic polarization curves in the methanesulfonate electrolyte in the presence of NaH_2PO_2
1 – 0,12 mol/l, pH 3; 2 – 0,12 mol/l, pH 5;
3 – 0,6 mol/l, pH 5.

Виходячи із величини граничної густини струму електровідновлення гіпофосфіт-аніона за густини струму електроосадження сплаву Ni-P 2 А/дм², масова доля фосфору в покриттях не повинна перевищувати 2 %. Водночас експериментально встановлено, що за цих умов в осаді потрапляє 5,5 % фосфору. Очевидно, додаткова кількість фосфору може утворюватись внаслідок перебігу хімічної реакції диспропорціонування гіпофосфіт-аніона на каталітично активній поверхні нікелевого катоду. Отже, проведені досліди ґрунтовно доказали що при електроосадженні нікель-фосфорних покриттів із метилсульфонатного електроліту фосфор потрапляє в осаді внаслідок електрохімічного і хімічного відновлення гіпофосфіт-аніона на катодній нікелевій поверхні. Включення фосфору у металеву матрицю призводить до зміни структури покриттів, що відбивається на їх морфології та властивостях. Морфологія поверхні покриттів нікель-фосфор, одержаних із метилсульфонатного електроліту, є відчутно більш дрібнокристалічною і згладженою проти поверхні нікелю (рис. 3).

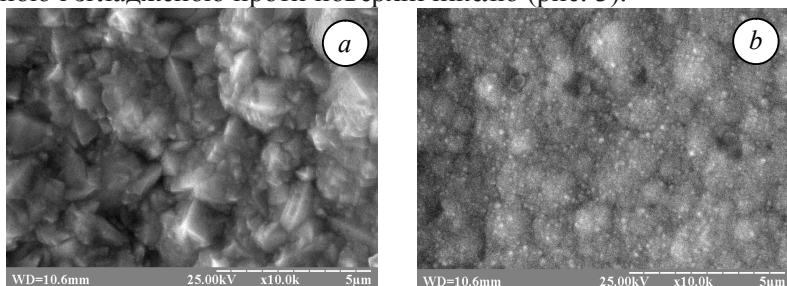


Рис. 3. Морфологія поверхні покриттів нікелем (а) та сплавом нікель-фосфор (b), одержаних із метилсульфонатного електроліту.

Fig. 3. The surface morphology of nickel coalitings (a) and nickel-phosphorus alloy (b) from methanesulfonate electrolyte.

Вплив на структуру покриттів, викликаний потраплянням у них неметалевої фази, виражається у збільшенні внутрішніх напружень осадів, оскільки величина останніх залежить від дефектів структури, зумовлених включенням чужорідних елементів і зміною фазового складу. Внутрішні напруження покриттів сплавом нікель-фосфор, осаджених із метилсульфонатного електроліту зростають зі збільшенням концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті і за концентрації останнього 0,07 моль/л досягають 350 МПа.

Однією з найважливіших характеристик зносотривких гальванічних покриттів Ni-P є мікротвердість, величина якої для цих сплавів може бути доволі значною. Мікротвердість оса-

дів, одержаних із метилсульфонатного електроліту перевищує таку для сульфатного електроліту (рис. 4). Залежність мікротвердості нікель-фосфорних покриттів від густини струму характеризується деяким її зниженням за підвищення густини струму, що може бути пов'язано зі встановленим за цих умов ефектом зменшення вмісту фосфору в осадах. Оскільки мікротвердість є структурно чутливою властивістю, яка залежить від числа дефектів у кристалічній ґратці покриттів, збільшення мікротвердості осадів Ni-P порівняно з нікелевим покриттям, очевидно, викликано спотворенням кристалічної ґратки покриттів, підвищенням щільності дислокацій і зниженням їх рухливості, а також подрібненням зерен осадів.

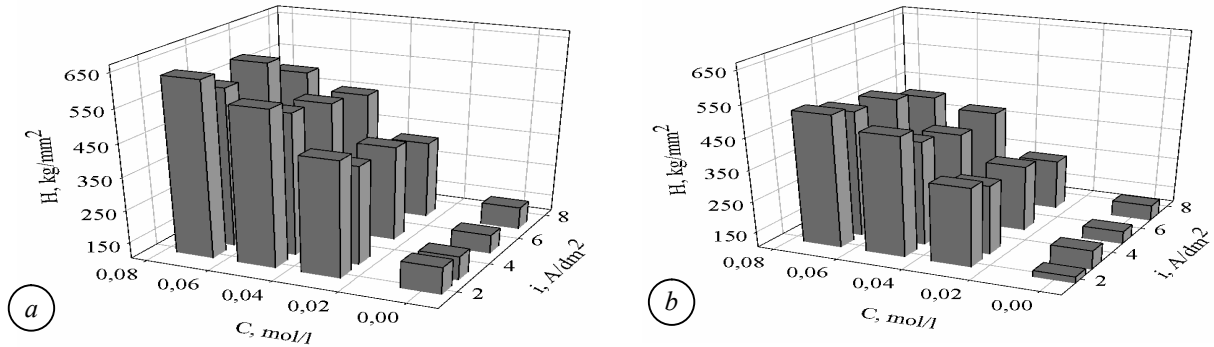


Рис. 4. Залежність мікротвердості нікель-фосфорних осадів, одержаних із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів від густини струму та концентрації натрій гіпофосфіту.

Fig. 4. Addition of the micro-hardness nickel-phosphorus coating on the current density and the concentration sodium hypophosphite from methanesulfonate (a) and sulfate (b) electrolytes.

Отже, зважаючи на практично однаковий кількісний склад сплавів, осаджених із різних типів електролітів, підвищена мікротвердість осадів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту, може бути зумовлена різницею у структурі покриттів і відмінністю фазового складу фосфоровмісних нікелевих сполук, утворюваних при електроосажденні сплавів у метилсульфонатному і сульфатному електролітах.

ВИСНОВКИ

Порівняльний аналіз метилсульфонатного і сульфатного електролітів електроосадження покриттів нікель-фосфор показав, що характер впливу концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму електроосадження осадів є схожим. Проте в метилсульфонатному електроліті відбувається більш різка зміна складу сплаву Ni-P при збільшенні густини струму. Потрапляння фосфору в осади відбувається внаслідок відновлення гіпофосфіт-аніона на нікелевому катоді за електрохімічним механізмом і хімічною реакцією диспропорціонування. Гальванопокриття сплавом Ni-P, нанесені із метилсульфонатного електроліту, характеризуються підвищеними значеннями мікротвердості порівняно з осадами, одержаними із сульфатного електроліту. Встановлений ефект слід пов'язати з різним ступенем викривлення кристалічної ґратки осадів, одержаних із метилсульфонатного і сульфатного електролітів. Не однакова кількість дефектів структури може бути зумовлена різним фазовим складом фосфоровмісних включень у покриттях, електроосаджених із досліджуваних електролітів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Revesz A., Lendvai J., Loranth J. Nanocrystallization studies of an electroless plated Ni-P amorphous alloy // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148. – P. 715-720.
2. Li L, Zhang Yi, Deng S, Chen Y. Effect of ammonium on low temperature electrodeposition of Ni-P alloys // *Mater. Lett.* – 2003. – Vol. 57 – P. 3444-3448.
3. Carbajal J.L., White R.E. Electrochemical production and corrosion testing of amorphous Ni-P // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – Vol. 135 – P. 2952-2957.
4. Данилов Ф.И., Ткач И.Г., Скарн И.В., Скарн Ю.Е. Гальванопокриття сплавом Ni-Co, полученные из метансульфонатных электролитов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2014. – Т. 50 – С. 535.
5. Данилов Ф.И., Скарн И.В., Скарн Ю.Е. Кинетика электроосаждения никеля из метансульфонового электролита // *Электрохимия.* – 2011. – Т. 47. – С. 1109.
6. Данилов Ф. И., Скарн И. В., Скарн Ю. Е. Электроосаждение сплава Ni-Fe из метансульфонатных электролитов // *Электрохимия.* – 2014. – Т. 50. – С. 326.