

С.П. Сидельникова, С.П. Ющенко, А.И. Дикусар

МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ “ЧЁРНОГО НИКЕЛЯ”

*Институт прикладной физики АНРМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md*

При получении катодных осадков из электролитов, содержащих соли никеля, цинка и роданиды щелочных металлов или аммония, образуются чёрные покрытия, которые благодаря высокой степени поглощения солнечной энергии могут быть использованы в оптической промышленности, а также в других специальных отраслях машиностроения [1–6]. Эти покрытия получили название “чёрного никеля”. У него из-за небольшой толщины покрытия (0,5–0,7 мкм) низкие коррозионная стойкость, пластичность и прочность сцепления, особенно с легированной сталью. Для улучшения сцепления “чёрного никеля” с поверхностью легированной стали и повышения коррозионной стойкости перед его осаждением применяют предварительное нанесение слоёв меди или никеля [1–4].

Механизм осаждения “чёрного никеля” до конца не исследован. В литературе имеются некоторые данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав покрытия [6]. Из возможных способов его нанесения представляют интерес те, при которых используют многослойное осаждение из одной ванны. Один из таких способов предложил в свое время Н. П. Федотьев [1]. Он основан на осаждении промежуточного слоя светлого никеля и последующего слоя “чёрного” из одного электролита при различной плотности тока. При этом предполагается, что на первой стадии (при относительно низких плотностях тока) происходит осаждение светлого никеля, обеспечивающего сцепление с подложкой, а уже на этот слой осаждается покрытие “чёрным никелем”.

Опыт использования модификации этого метода получения электроосадка “чёрного никеля” на внутреннюю и внешнюю поверхности цилиндрических деталей с внутренним отверстием диаметром 3,4–5,0 мм представлен в настоящей работе. Более того, с целью дальнейшего совершенствования методов получения гальванических покрытий, основанных на соосаждении различных металлов из комплексных электролитов, а также функциональных “чёрных” покрытий на высоколегированную сталь различные стадии этого процесса (активирование поверхности подложки, нанесение промежуточного слоя, получение функционального слоя) исследованы более детально с помощью современных физико-химических методов.

Методика эксперимента

Электроосаждение проводили из раствора следующего состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 45; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 75; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 40; NH_4CNS – 15; H_3BO_3 – 25. Температура электролита 50°C, pH = 4,5–5,5 [1]. Для приготовления электролита использовали реактивы марки «чда». Двойную соль никель – аммоний сульфат готовили по методике [7].

Применяли различные режимы электроосаждения (рис. 1, табл. 1). Это было вызвано необходимостью детального исследования морфологии и состава покрытий в случае получения как промежуточного слоя (рис. 1, а, б, табл. 1, режимы I – III), так и функционального (рис. 1, в, табл. 1, режимы IV–V).

Начальной (указанная во всех случаях) была плотность тока, равная 0,02 А/дм². На первой стадии плотность тока увеличивалась с различной скоростью до 0,04 (режим I) – 0,2 (режимы III – V) А/дм² (до достижения плотности тока i_2 , рис. 1). Время τ_1 , затраченное на электроосаждение при этих режимах, изменялось от 2 до 10 минут, а величина плотности пропущенного заряда Q_1 – от 24 до 522 Кл/дм² (табл. 1). После достижения плотности тока i_2 (рис. 1, конкретные значения представлены в табл. 1) при использовании режимов I – III (за исключением режима III^а) электрод выдерживался

при этой плотности тока в течение времени τ_2 (5–8 минут). Таким образом, исследование режимов I – III – это исследование режимов формирования промежуточного слоя, образующегося при относительно низких плотностях тока. Ранее предполагалось, что в этих условиях происходит осаждение светлого никеля, выполняющего функцию промежуточного слоя.

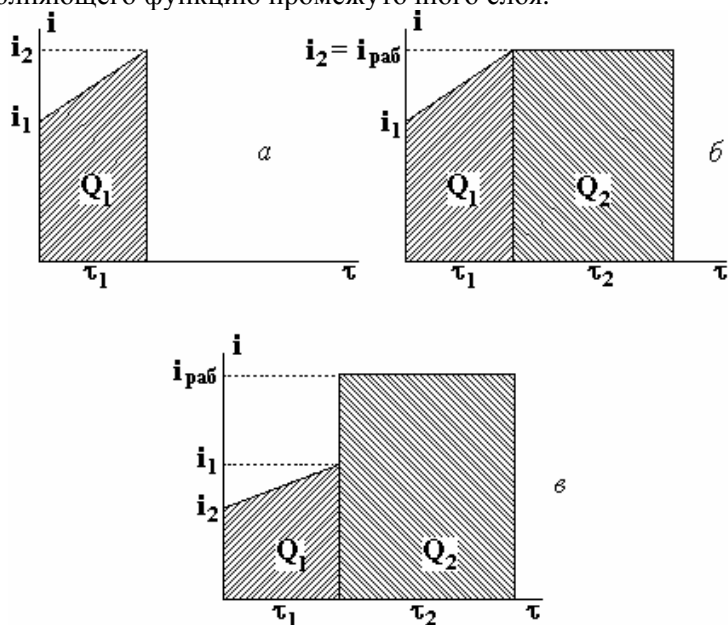


Рис. 1 Схемы различных режимов электроосаждения

Таблица 1. Параметры режимов электроосаждения

№ п/п	Режим	i_1 , А/дм ²	i_2 , А/дм ²	$i_{раб}$, А/дм ²	τ_1 , мин	τ_2 , мин	Q_1 , Кл/дм ²	Q_2/Q
1	I	0,02	0,04	0,04	2	8	24	0,8
2	II	0,02	0,10	0,10	5	5	51	0,59
3	III ^а	0,02	0,2	-	10	-	72	0
4	III ^б	0,02	0,2	0,2	2	8	110	0,87
5	IV	0,02	0,2	1,0	5	5	372	0,81
6	V	0,02	0,2	1,5	10	5	522	0,86

Общее количество пропущенного заряда $Q = Q_1 + Q_2$ (см. рис. 1) изменялось при различных режимах. При этом отношение Q_2/Q находилось в пределах приблизительно от 0,6 до 0,87 (табл. 1). То есть основная величина пропущенного заряда соответствовала плотности тока i_2 . И поскольку она была разной, наличие высоких относительных значений Q_2 являлось основанием для сравнения состава и морфологии поверхности при различных вышеуказанных плотностях тока (поскольку до достижения этой плотности тока она изменялась). Сравнение же результатов, получаемых при режимах III^а и III^б, позволяло сделать вывод, что является определяющим в формировании состава слоя – время осаждения или конкретное значение плотности тока электроосаждения.

С целью исследования условий формирования функционального покрытия использовали режимы IV и V. Плотность катодного тока изменяли плавно (в течение 5–10 минут) от 0,02 до 0,2 А/дм², затем резко увеличивали до 1–1,5 А/дм² и вели электроосаждение в течение 5 минут. Предполагалось, что при низких плотностях тока (0,02 – 0,2 А/ дм²) осаждается светлый никель, который обеспечивает хорошее сцепление с основой осажденного при плотности тока 1–1,5 А/дм² «чёрного никеля» [1].

Анодом служила никелевая фольга. Электроосаждение проводили на поверхность круглых образцов, изготовленных из легированной стали с рабочей площадью ~ 1см². Образцы стали предварительно механически полировали, затем обезжировали венской известью и тщательно промывали. Перед электроосаждением поверхность легированной стали активировали методом железнения погружением в раствор, содержащий, г/л: FeCl₃ – 50, HCl – 50 ($\rho = 1, 19$ г/мл) [8]. Активирование проводили в течение 30 с при $t = 95^\circ\text{C}$ с последующей промывкой дистиллированной водой. Указанный

способ имеет преимущества перед цинкатной обработкой в щелочной среде, так как кислотная плёнка легко смывается [8].

Морфологию и химический состав поверхности покрытий, полученных после активирования, а также электроосаждения при различных вышеуказанных режимах, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью установки SEM TESCAN с приставкой для локального химического анализа INCA Energy EDX.

До и после химического активирования поверхности, а также после электроосаждения с использованием профилографа-профилометра “Surftronic” фирмы Taylor Hobson фиксировали шероховатость поверхности, в качестве которой определяли Ra .

Структуру покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН – 3 (CoK_{α} -излучение, Fe -фильтр, метод $\theta/2\theta$).

С целью определения характера совместного разряда компонентов электролита изучали поляризационные характеристики процесса восстановления с применением линейной развертки потенциала (скорость развертки 10–200 мВ/с) и циклической вольтамперометрии. Катодом была никелевая проволока диаметром 1 мм. Площадь поверхности рабочего электрода, находящегося в контакте с раствором, составила 0,63 см². Вспомогательным электродом служила никелевая фольга. Исследования проводили с использованием потенциостата PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research, USA). Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в стандартной трех-электродной ячейке при температуре 50°C. Потенциалы пересчитывались относительно водородного электрода.

Результаты эксперимента

Поляризационные измерения. Из представленных на рис. 2,а зависимостей ток-потенциал, полученных при различных скоростях развертки потенциала, видно наличие одного пика восстановления, потенциал которого смещается в сторону больших катодных потенциалов при увеличении скорости развертки. Наблюдается линейная зависимость между током пика и скоростью развертки потенциала (рис. 2,б). Наличие зависимости потенциала пика от скорости его наложения свидетельствует о том, что процесс восстановления является необратимым.

Это же подтверждается и более сильной зависимостью тока пика от скорости развертки (рис. 2,б) (для процессов, ограниченных скоростью массопереноса, наблюдается линейная зависимость плотности тока пика от корня квадратного из скорости развертки [9]). Полученные результаты свидетельствуют о том, что, по-видимому, имеет место совместное восстановление никеля и цинка из роданидного комплекса. Это подтверждается и зависимостью тока пика от скорости развертки. Обычно линейная зависимость наблюдается в случае восстановления из адсорбированного состояния [9]. Образование фазового слоя (покрытия) имеет место при потенциалах больших -1,0В (рис. 3).

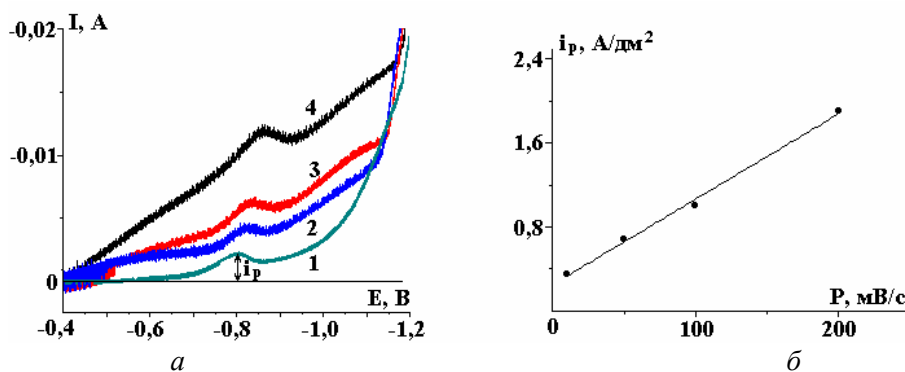


Рис. 2. Влияние потенциала на величину тока электровосстановления при различных скоростях развертки, мВ/с: 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200 (а) и зависимость плотности тока пика от скорости развертки потенциала (б)

Покрытие должно обладать малой коррозионной стойкостью, поскольку при превышении значений коррозионного потенциала (равного, как это следует из рис. 3, -1,0В) на циклической вольтамперограмме наблюдается резкий рост анодного тока. Одновременно данные рис. 3 свидетельствуют о том, что покрытие практически полностью растворяется при данных условиях эксперимента (при изменении потенциала от -1,0 до +0,2 В).

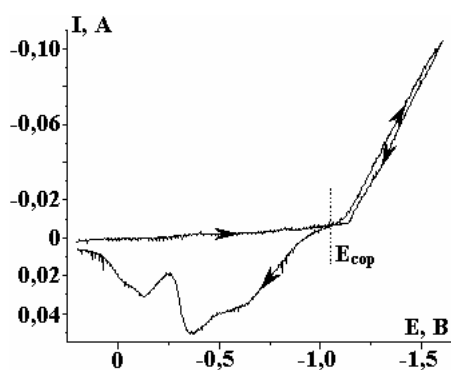


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма при скорости развертки потенциала 50 мВ/с

Активация поверхности перед электроосаждением. Электроосаждение проводили на поверхность высокохромистой стали с содержанием хрома ~ 27 % (вес.) (табл. 2). Результаты, представленные в табл. 2, получены с использованием локального EDX-анализа. В составе стали, полученном с использованием этого метода, присутствовал также углерод. Однако точность данного метода при определении легких элементов очень низкая. Поэтому приведенные и дальнейшие результаты не включают содержание углерода.

После активации поверхности стали элементный состав ее практически не изменялся, если не считать незначительного окисления и увеличения концентрации кремния, что вызвано, очевидно, селективным растворением с увеличением концентрации силицидов в поверхностном слое. Изменения концентраций основных компонентов стали практически не наблюдается (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав поверхности легированной стали (вес. %) до и после активации

Элемент	До активации	После активации
O	-	1,9 ± 0,4
Si	0,8 ± 0,1	1,4 ± 0,2
Cr	26,6 ± 0,3	25,9 ± 0,4
Fe	72,6 ± 0,6	70,7 ± 0,6

Исследование условий выхода на режим. В вышеуказанном методе получения покрытий “черного никеля” с целью лучшей адгезии к поверхности стали используются два режима, первый из которых – “выход на режим”. Исследованию этих условий посвящены режимы I–III (см. табл. 1). На представленных на рис. 4 микрофотографиях показаны морфология поверхности и соответствующие определенным ее участкам EDX-спектры, а в табл. 3 – элементный состав различных участков. Из результатов, приведенных в табл. 3, видно, что на поверхности, представляющей собой подложку, находится фаза, в состав которой входят компоненты роданидного комплекса никеля и цинка плюс кислород.

Эти результаты качественно подтверждают ранее сделанный на основании поляризационных измерений вывод о том, что получение покрытия осуществляется из адсорбированного состояния. Одновременно они показывают, что образуются осадки, имеющие структуру сферической формы. Результаты, представленные на рис. 4, получены для режима II (5 мин изменяющейся плотности тока от 0,02 до 0,1 А/дм² с последующей выдержкой при этой плотности тока в течение 5 мин). Следует отметить также, что представленные микрофотографии участков, на которых фаза не полностью покрывает подложку, приведены только для наглядности, поскольку позволяют по данным EDX-анализа сравнить состав осаждаемой фазы и подложки.

Представленные результаты показывают также, что в условиях “выхода на режим” происходит осаждение никель-цинкового слоя, в котором, однако, содержание никеля значительно превышает содержание цинка.

Выше отмечалось, что условия “выхода на режим” соответствуют низким плотностям тока (0,02–0,2 А/дм²). Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что в этих условиях шероховатость поверхности даже незначительно снижается по сравнению с полученной после активации (заметного изменения шероховатости после активации поверхности, которой предшествовала механическая ее полировка, не было обнаружено).

Увеличение плотности тока в условиях “выхода на режим” приводит к укрупнению размеров сфероидов (рис. 6,а,б), что, однако, не сказывается на величине Ra (рис. 5). Элементный состав покрытий, полученных в этих условиях при различных $i_{\text{раб}}$, практически не отличался от представленного в табл. 3 (см. также рис. 7 и табл. 4). Видно, что концентрация никеля в покрытии превышала концентрацию цинка, концентрация серы оставалась постоянной, а концентрация кислорода росла с увеличением плотности тока (рис. 7).

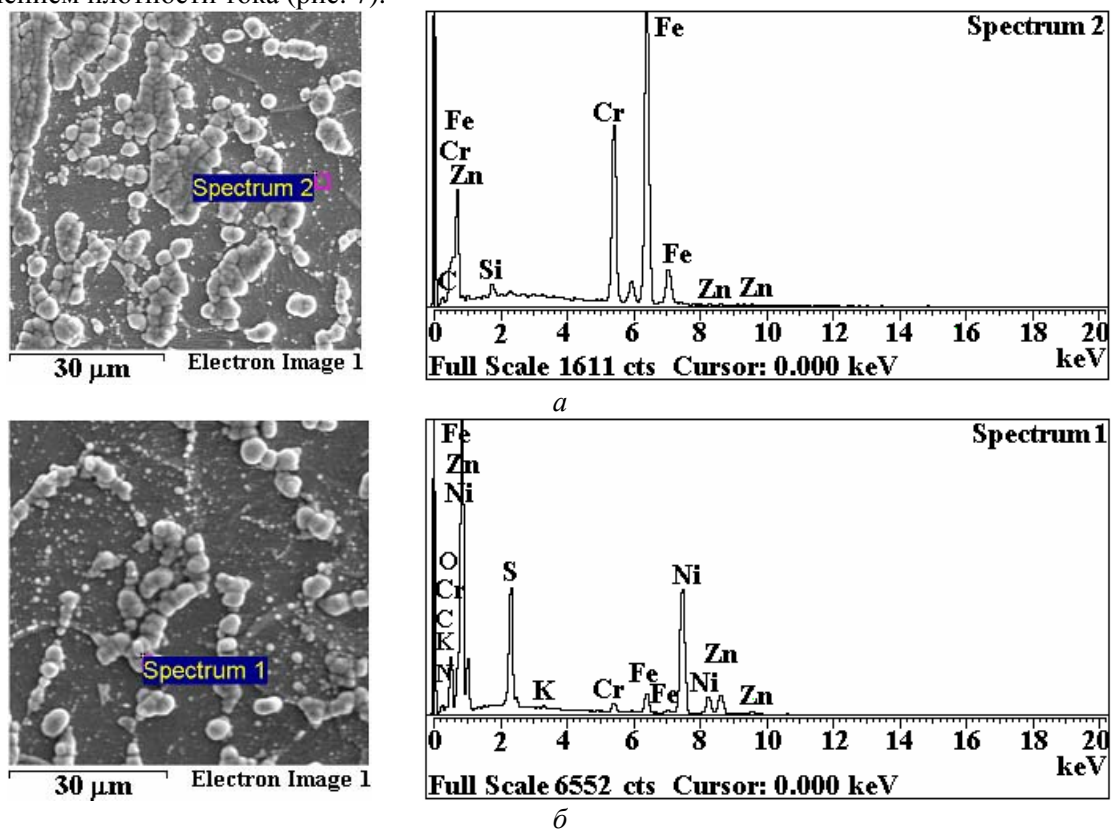


Рис. 4. Морфология поверхности и спектры EDX после электроосаждения в режиме II. EDX- спектры соответствуют участкам подложки (а) и покрытия (б)

Таблица 3. Элементный состав (вес. %) различных участков поверхности после осаждения в режиме II

Элемент \ Участок поверхности	C	N	O	S	K	Si	Cr	Fe	Ni	Zn
Подложка (рис. 4,а)	-	-	-	-	-	0,75	25,3	70,8	-	0,8
Покрытие (рис. 4,б)	3,7	3,1	10,8	10,1	0,2	-	1,7	4,7	51,3	14,4

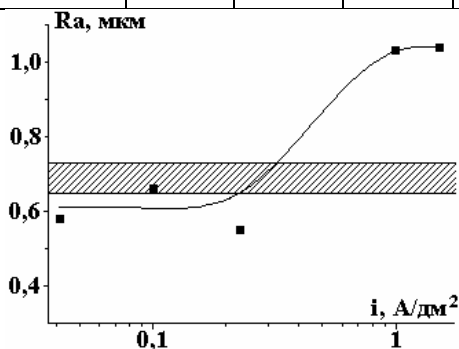


Рис. 5. Влияние условий электроосаждения на шероховатость получаемых поверхностей. Плотности тока соответствуют режимам, приведенным в табл. 1. Заштрихованная область соответствует значениям шероховатости поверхности после ее активации

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что если медленно изменять плотность тока до максимального ее значения ($0,2 \text{ A/дм}^2$), то в этих условиях концентрация цинка соответствует той, что наблюдается при более низких плотностях тока, то есть существенно меньшей, чем никеля (табл. 4). Если же ее довести до указанной плотности тока с более высокой скоростью, а затем определенное время выдержать при этой плотности тока, то соотношение концентрации никеля и цинка меняется на обратное при одновременном увеличении концентрации кислорода в покрытии (табл. 4).

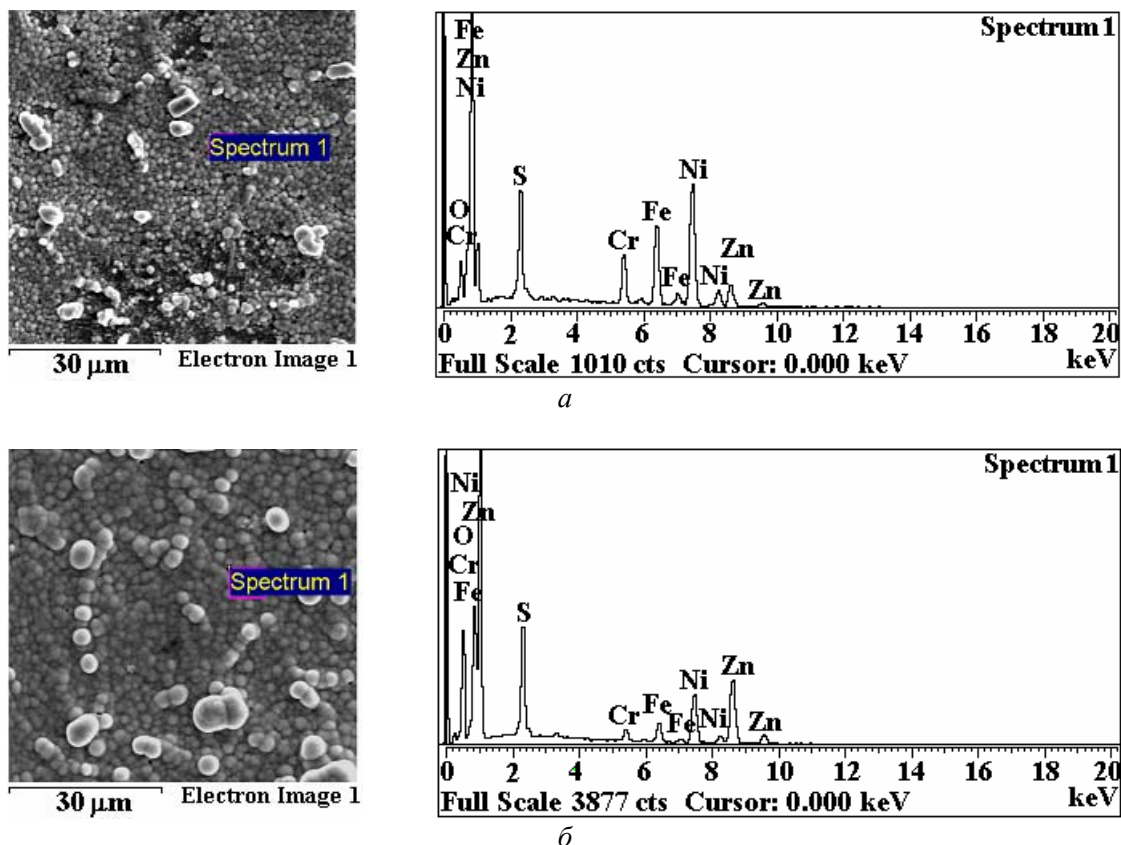


Рис. 6. Морфология и EDX -спектры поверхностей, полученных после электроосаждения в режимах III^a (а) и III^b (б)

Таблица 4. Элементный состав покрытий, полученных при режимах III^a и III^b (плотность тока $0,2 \text{ A/дм}^2$)

Элемент \ Режим	Ni	Zn	S	O
III^a	45,6	11,0	7,5	5,3
III^b	18,6	45,4	9,2	19,3

Очевидно, что причина наблюдаемых эффектов – в изменении потенциала электроосаждения. Известно, что стандартный потенциал восстановления Ni(II) (из гидратированных ионов) приблизительно на $0,5 \text{ В}$ положительнее потенциала восстановления цинка из Zn(II) (также гидратированного) [10]. Поэтому при меньших плотностях тока, а следовательно, более низких потенциалах преимущественно будет осаждаться никель. (Несмотря на то что осаждение происходит из комплексного иона, всегда имеет место равновесие между концентрацией гидратированных ионов и ионов в комплексной форме.) При более высоких токах (а следовательно, потенциалах) должно наблюдаться преимущественное осаждение цинка. Поэтому, если осуществлять процесс в режиме III^a , в осадке должен преобладать никель, а в режиме III^b – цинк. Доказательством этого предположения могли бы быть измерения потенциалов в этих условиях, которые, к сожалению, не были сделаны. Переход от режима III^a к режиму III^b должен сопровождаться увеличением потенциала. На рис. 7 этой плотности тока соответствует режим III^b с более высокой концентрацией цинка.

Таким образом, результаты настоящего исследования подтверждают вывод о том, что и в области низких плотностей тока (“выхода на режим”) осаждение происходит из комплексного иона с включением в состав осадка не только никеля, но и цинка, серы, кислорода, однако с преимущественным содержанием никеля в осадке. То есть в этих условиях осаждается не светлый никель, а «черный», но с меньшим содержанием цинка и кислорода. Вероятно, оптимальные условия “выхода на режим” являются условия образования мелкозернистого осадка с большим содержанием никеля. Такие условия реализуются при использовании режимов I и III^a, для которых определяющим является не плотность тока, от которой начинается переход к рабочим режимам, а состав покрытия и его морфология.

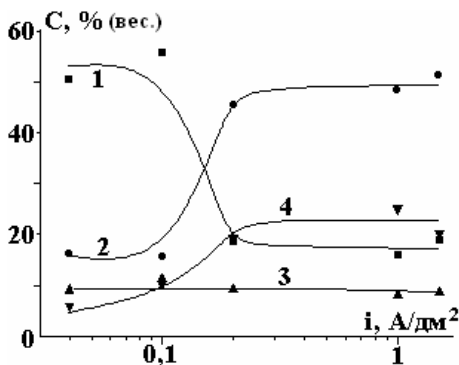


Рис. 7. Влияние условий электроосаждения на состав покрытий: 1 – Ni; 2 – Zn; 3 – S; 4 – O

Попытки исследовать получаемые покрытия методом рентгеновской дифракции показали, что эти осадки рентгеноаморфны.

Электроосаждение в рабочем режиме (высокие плотности тока)

Покрытия чёрного цвета различной толщины наблюдали после электроосаждения при всех исследуемых режимах. Также при всех режимах электроосаждения покрытия были рентгеноаморфны. Электроосадки, полученные при рабочих (высоких) плотностях тока ($1,0\text{--}1,5 \text{ А/дм}^2$, режимы IV–V, табл. 1), содержали высокие концентрации цинка (рис. 7) и обладали существенно более высокой шероховатостью (рис. 6).

Морфология электроосажденных слоев принципиально не отличалась от получаемой при более низких плотностях тока, с той лишь разницей, что образуются сфериды больших размеров (рис. 8).

Методы, обеспечивающие хорошее сцепление осадка с подложкой, как правило, основаны на получении мелкозернистой структуры в начальный период электроосаждения (см., например, [11]). В настоящей работе это достигалось использованием в начальном периоде электроосаждения малых значений плотности тока. Кажется очевидным, что подобный прием можно будет применить и для других процессов электроосаждения без необходимости предварительного нанесения промежуточного слоя.

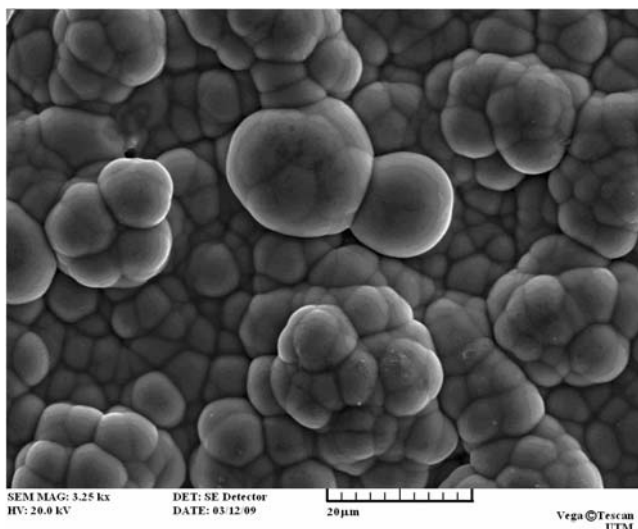


Рис. 8. Морфология покрытия, осажденного в режиме V

Получение никель-цинковых покрытий подобного типа по целому ряду признаков (соосаждение из одной ванны, сфероидная структура покрытий, их аморфность) можно отнести к процессам индуцированного соосаждения [12–14]. Индуцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами позволяет получать износостойкие покрытия, обладающие достаточно высокой коррозионной стойкостью [15, 16]. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что в условиях индуцированного электроосаждения получаются функциональные покрытия могут, но обладать совершенно иными свойствами.

Применение описанного метода для получения покрытий из “черного никеля” на поверхности деталей из нержавеющей стали с отверстиями малого диаметра. Метод, описанный выше, был использован для получения покрытий на поверхности деталей из нержавеющей стали, в том числе на внутренней поверхности отверстий малого диаметра. Деталь длиной 44 мм имела внутреннее отверстие переменного диаметра от 3,4 до 5,0 мм. Для получения таких покрытий был использован анод специальной конструкции, который вводился внутрь отверстия соосно с ним. Конструкция анода и режимы электроосаждения обеспечивали равномерное осаждение покрытия при условии растворения анода с отсутствием газовой выделением на нем. Деталь с полученным покрытием приведена на рис. 9.



Рис. 9. Деталь, покрытая “черным никелем”

Заключение

Приведены состав электролита и режимы электроосаждения с целью получения осадков “черного никеля” на поверхности деталей из нержавеющей стали, в том числе внутренних поверхностях отверстий малого диаметра (3,4–5,0 мм). Используемый при этом метод предусматривает применение двух режимов осаждения из одной ванны, содержащей соли никеля и цинка, комплексообразователь (роданид аммония) и борную кислоту, первый из которых обеспечивает получение мелкозернистого слоя с высокой концентрацией никеля в покрытии, а второй (функциональный) слой осаждается с высокой концентрацией цинка в нем. Показано, что получаемые покрытия содержат также оксиды и сульфиды и являются рентгеноаморфными.

Авторы выражают благодарность С.С. Белевскому за помощь в проведении поляризационных измерений, В.И. Петренко за измерения шероховатости поверхностей, а также Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за исследования морфологии поверхности и элементного анализа.

Работа частично финансировалась в рамках проекта АНМ „Procese electrofizico-chimice de suprafața la scara micronanometrica”, а также Государственной программы „Materiale nanostructurate multistratificate obținute electrochimice: studiul și evaluarea proprietăților tribologice, corozive și magnetice”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение. 1971. С. 83–84.
2. Ажогин Ф.Ф., Беленький М. А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника. Справочное издание. М.: Металлургия. 1987. С. 198–199.
3. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника. 1976. С.74.
4. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник, т.1 // Ред. М.А. Шлугер. М.: Машиностроение, 1985. С. 113–114.

5. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера. 2006. С. 138.
6. Шаполене Б. В., Матуляускене Л. Ю., Гайкалас К. И. Изучение электроосаждения никель – цинковых гальванопокрытий с повышенным содержанием серы и углерода (чёрный никель) / Исследования в области осаждения металлов. Сб. статей. Вильнюс, 1990. С. 79–83.
7. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. С. 289
8. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. 1. Перевод с нем. М.: Металлургия, 1972. С. 356.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Изд.2-е. М.: Химия. Колос, 2006. 670 с.
10. Справочник по электрохимии / Ред. А.М. Сухотин: Л.: Химия. 1981. 486 с
11. Qin L, Xu J, Lian J, Jiang X, Jiang Q. A Novel Electrodeposited Nanostructured Ni Coating with Grain Size Gradient Distribution // Surf. Coatings Technology. 2008. V.203. P. 142–147.
12. Brenner A. Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New-York, 1963.
13. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. 1. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
14. Podhala E.J., Landolt D. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 893–899.
15. Tsyntсарu N.I., Belevsky S.S., Dikusar A.I., Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters // Trans. Inst. Metal Finish. 2008. V. 86. № 6. P. 301–307.
16. Tsyntсарu N.I., Belevsky S.S., Volodina G.F., Bersirova O.I., Yapontseva Iu.S., Kublanovsky V.S., Dikusar A.I. Composition, Structure and Corrosion Properties of Co-W Alloys Coatings Obtaining by Electrodeposition Using Direct Current // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. № 5. P. 312–317.

Поступила 18.03.09

It is shown the electrolyte composition and electrodeposition conditions in view of “black nickel” coatings obtaining on the surface of piece from alloyed steel, including into the inner surface of small diameter hole (3.4 – 5.0 mm). The used method of coatings obtaining include the application of two regimes of electrodeposition from one bath which contain the nickel and zinc salts, precursor of complex (ammonium thiocyanate) and boric acid. The first regime gives the possibility to obtain fine-grained layer with high concentration of nickel and the second – (functional) has been deposited with high concentration of zinc. The produced coatings contained also oxides and sulphides and were amorphous as was X-ray analysis shown.
