

УДК 544.654.2

## СТРУКТУРА НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, И ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2009 И. В. Снар, А. С. Баскевич, Ф. И. Данилов\*

Исследовано влияние структуры никелевых гальванопокрытий, полученных из метансульфоновых электролитов в присутствии аллилсульфоната и ортоарилсульфоната натрия на внутренние напряжения и микротвердость осадков.

Ключевые слова: никелевые гальванопокрытия, электроосаждение, метансульфоновый электролит, структура, физико-механические свойства.

Традиционный интерес к никелю, как к материалу для придания специальных свойств поверхности деталей, обусловлен его высокой температурой плавления ( $1455^{\circ}\text{C}$ ) [1], склонностью к пассивации, которая определяет его стойкость в атмосфере повышенной влажности, в растворах щелочей, некоторых органических кислот и других веществ. Никель ослабляет диффузию некоторых компонентов материала основы, например олова, меди, и поэтому его используют перед золочением или лужением медных сплавов [2].

В зависимости от предъявляемых требований к готовым изделиям и свойствам покрытий используются различные типы электролитов никелирования. Это сульфатные, сульфаматные, хлоридные, метансульфоновые и другие электролиты, как со специальными добавками, так и без них.

В последнее время в научной литературе появился ряд работ [3-6], посвященных изучению метансульфоновых электролитов никелирования, выявлению тех добавок, которые являются непосредственно ответственными за процесс получения функциональных гальванопокрытий никелем. В частности, исследовалось влияние аллилсульфоната и ортоарилсульфоната натрия на закономерности электроосаждения толстых никелевых покрытий с малыми внутренними напряжениями [5].

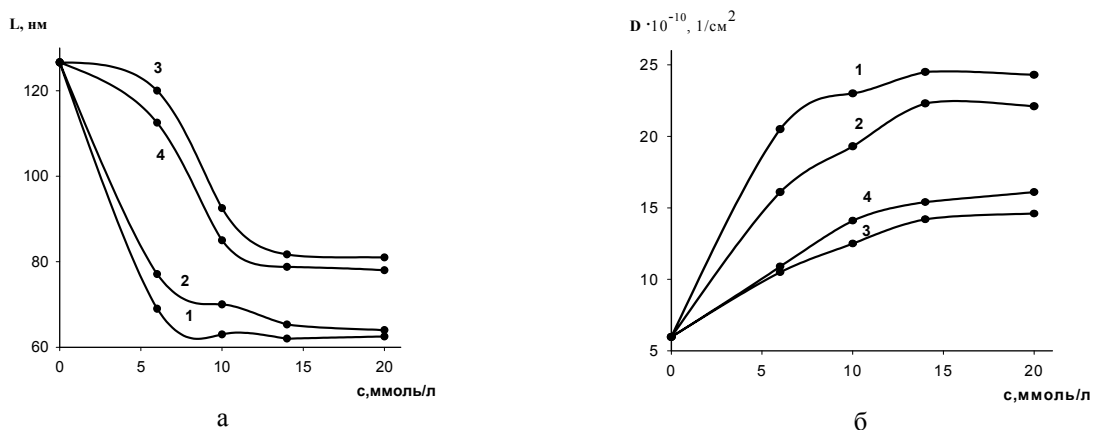
Физико-механические свойства электролитически осажденных металлов определяются их микроструктурой, которая изменяется в зависимости от условий осаждения: состава электролита, температуры, pH, плотности тока, что в конечном итоге влияет на размер, форму и ориентацию зерен в металле [2,7,8].

Целью настоящей работы было выяснение влияния структуры никелевых гальванопокрытий, полученных из метансульфоновых электролитов в присутствии аллилсульфоната и ортоарилсульфоната на внутренние напряжения и микротвердость осадков. Для достижения поставленной цели проводились рентгеноструктурные исследования с использованием дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизированном  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении. Внутренние напряжения покрытий определялись методом гибкого катода [9], микротвердость измерялась с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 100 г и толщине покрытий 25 мкм.

Рентгеноструктурные исследования никелевых покрытий, полученных из метансульфоновых электролитов без добавок и в присутствии аллилсульфоната и ортоарилсульфоната, показали, что никель во всех случаях находится в  $\beta$ -модификации с параметром решетки  $a$  для разных образцов от 0.35212 нм до 0.35285 нм, что соответствует гранецентрованной кубической структуре, которая имеет дефекты (в идеальной структуре  $a=0.3517$  нм [10]). Зависимости размера кристаллита и плотности дислокаций от концентрации добавок в электролите и плотности тока приведены ниже.

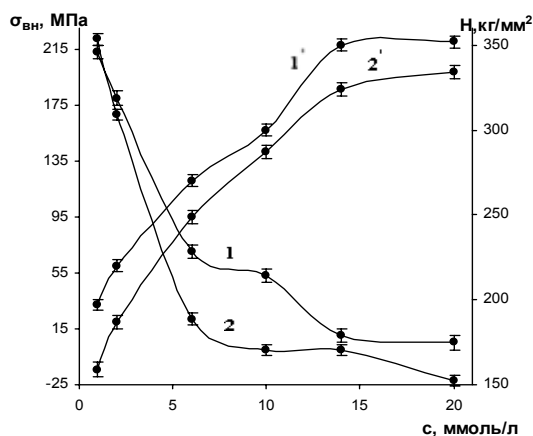
Как видно из рисунка 1 увеличение концентрации добавок приводит к уменьшению размеров кристаллитов и увеличению плотности дислокаций. Изменение плотности тока с 2 до 5  $\text{A}/\text{дм}^2$ , в случае аллилсульфоната, приводит к увеличению размера кристаллитов (рис.1а, кривые 1 и 2) и уменьшению плотности дислокаций (рис.1б, кривые 1 и 2).

\* Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", г. Днепропетровск

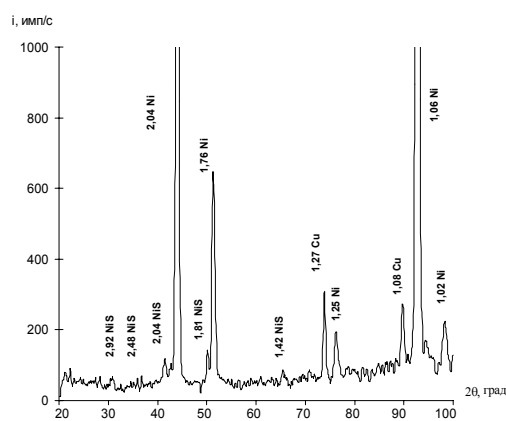


**Рис. 1.** Влияние концентрации добавки в электролите  $1M Ni(CH_3SO_3)_2 + 0.3M NaCl + 0.7M H_3BO_3$  на размер кристаллитов (а) и плотность дислокаций (б) в никелевом покрытии. Добавки: 1- аллилсульфонат, ( $i=2$  A/dm<sup>2</sup>); 2- аллилсульфонат, ( $i=5$  A/dm<sup>2</sup>); 3- ортоарилсульфонат, ( $i=2$  A/dm<sup>2</sup>); 4- ортоарилсульфонат, ( $i=5$  A/dm<sup>2</sup>). Температура электролита 333 К, pH=3.

Для ортоарилсульфоната при увеличении плотности тока наблюдается обратная зависимость: уменьшение размеров кристаллитов (рис.1а, кривые 3 и 4) и увеличение плотности дислокаций (рис.1б, кривые 3 и 4). Структурные изменения никелевого покрытия отражаются на его внутренних напряжениях и микротвердости, данные по которым приведены на рисунке 2.



**Рис. 2.** Зависимость внутренних напряжений и микротвердости никелевого покрытия от концентрации аллилсульфоната натрия (кривые 1, 1') и ортоарилсульфоната (кривые 2, 2') в электролите:  $1M Ni(CH_3SO_3)_2 + 0.3M NaCl + 0.7M H_3BO_3$ ,  $i = 2$  A/dm<sup>2</sup>; pH3; T=333 К.



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма никелевого покрытия, осажденного из электролита состава  $1M Ni(CH_3SO_3)_2 + 0.3M NaCl + 0.7M H_3BO_3 + 14$  ммоль/л аллилсульфоната натрия при плотности тока осаждения 5 A/dm<sup>2</sup>; pH3; T=333 К; Cu-K $\alpha$  излучения.

При увеличении концентрации добавок аллилсульфоната и ортоарилсульфоната происходит уменьшение внутренних напряжений растяжения и увеличение микротвердости. Изменение плотности тока в интервале от 2 до 7 A/dm<sup>2</sup> при концентрации добавок больше 10 ммоль/л мало влияет на внутренние напряжения и несколько уменьшает микротвердость (на 20 – 40 кг/мм<sup>2</sup>).

При сопоставлении зависимостей, приведенных на рисунках 1 и 2, прослеживается взаимосвязь между физико-механическими свойствами и структурой никеля. Как видно, увеличение плотности дислокаций способствует уменьшению внутренних напряжений. Влияние размеров кристаллитов на внутренние напряжения целесообразно проанализировать для концентрации добавок 14 ммоль/л, при которой внутренние напряжения растяжения при плотности тока 2 A/dm<sup>2</sup> в обоих случаях отсутствуют. Так, размер кристаллитов в покрытии, полученном в присутствии ортоарилсульфоната натрия, составляет 81.7 нм (рис.1а, кривая 3), а плотность дисло-

каций  $14.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис.1б, кривая 3). Соответствующие параметры для аллилсульфоната составляют 62.0 нм (рис.1а, кривая 1) и  $24.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис.1б, кривая 1). Данный факт означает, что внутренние напряжения меньше в осадках с большими размерами кристаллитов и в первом случае, соответственно, меньшая плотность дислокаций компенсируется большими размерами кристаллитов. Приведенные закономерности с достаточной точностью можно описать при помощи дислокационно-сорбционной теории [11], согласно которой величина внутренних напряжений растяжения обратно пропорциональна квадратному корню величины размеров кристаллитов и прямо пропорциональна квадратному корню “пробега” дислокаций, уменьшение которого соответствует большей плотности дислокаций.

В соответствии с [12] микротвердость гальванических покрытий увеличивается при уменьшении размера кристаллита и повышении плотности дислокаций. Это можно наблюдать и при сопоставлении данных, приведенных на рис.1 и рис.2: увеличение концентрации добавок приводит к уменьшению размеров кристаллитов, увеличению плотности дислокаций и, соответственно, увеличению микротвердости. Значения микротвердости никелевых образцов, осажденных в присутствии аллилсульфоната несколько выше, чем в присутствии ортоарилсульфата (рис.2, кривые 1' и 2'), поскольку они отличаются меньшим размером кристаллитов (рис.1а, кривые 1 и 3) и большей плотностью дислокаций (рис.1б, кривые 1 и 3).

Исследуемые добавки воздействуют на структуру и физико-механические свойства никелевых покрытий, вероятно, вследствие их адсорбции на растущей металлической поверхности и включением в покрытие серы, которая образуется в результате восстановления серосодержащих веществ [13]. Сера, по-видимому, включается в осадок в атомарном виде, встраиваясь в кристаллическую решетку, и в форме сульфида, адсорбированного на границах кристаллитов [7]. Наличие сульфида серы в исследуемых образцах можно видеть при анализе рисунка 3. На дифрактограмме четко прослеживаются пики никеля, медной основы и сульфида никеля.

Разное влияние плотности тока на структуру никеля, осажденного из метансульфоновых электролитов с аллилсульфонатом и ортоарилсульфонатом, может быть связано с их различной адсорбционной способностью в силу отличия в строении этих веществ, разной склонностью к восстановлению входящей в состав серы водородом, который образуется при электролизе, обоими этими факторами. Поскольку при повышении катодной плотности тока потенциал электрода смещается в отрицательную область, увеличивается скорость обновления металлической поверхности и усиливается выделение водорода, однозначно объяснить наблюдаемый эффект затруднительно. Для более детального прояснения данного вопроса требуются дополнительные исследования, которые планируется провести в дальнейшем.

Таким образом, полученные в работе данные позволяют управлять физико-механическими свойствами покрытий, осаждаемых из метансульфоновых электролитов при рациональном варьировании, применяемых в никелировании добавок, аллилсульфоната и ортоарилсульфоната натрия и дают основания для понимания действия серосодержащих веществ, которые принадлежат к соответствующим этим добавкам классам веществ.

### Литература

1. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М: Мир, 1972. – Т.2. – 872 с.
2. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. – Л: Химия, 1990. – 288 с.
3. Чернышова И.С., Максименко С.А., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение никеля из электролитов на основе метансульфоновой кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. – Москва: РХТУ им. Менделеева, 1996. - № 3, т. 3 – С.12– 17.
4. Скнар И.В., Скнар Ю.Е., Данилов Ф.И. Получение никелевых гальванопокрытий из сульфатных и метансульфоновых электролитов // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ“ХПІ”, 2008. – №32. – С.147-153.
5. Скнар И.В., Данилов Ф.И. Влияние некоторых серосодержащих органических добавок на физико-механические свойства никелевых гальванопокрытий, полученных из метансульфоновых электролитов // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”, 2009. – №1. – С.115-119.
6. Скнар І.В., Бутиріна Т.Є., Скнар Ю.Є. Особливості електроосадження нікелю із метансульфонових електролітів // I Міжнародна (III Всеукраїнська) конференція

- студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, 23-25 квітня 2008 р. – Київ, 2008.- С.124.
7. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ // Электрохимия. – 1976. – Т12, №7. – С.1153 – 1156.
  8. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
  9. Лошкаръов Ю.М., Коваленко В.С. Електролітичне цинкування: Монографія. – Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ, 1994. – 224 с.
  10. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1979. – 296 с.
  11. Поперека М.Я. Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. – Новосибирск: Западно-сибирское книжное издательство, 1966. –335с.
  12. Вячеславов П.М., Волянюк Г.А. Электролитическое формование. – Л.: Машиностроение. Ленингр. Отд-ние, 1979. – 198.
  13. Вягис Ю.К., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. Некоторые свойства электролитических осадков никеля и кобальта, полученных в присутствии тиомочевины // Защита металлов. – 1965. – Т1, №5. – С.525 – 529.

*Поступила в редакцию 19 августа 2009 г.*

І. В. Скнар, О. С. Баскевич, Ф. Й. Данилов. Структура нікелевих гальванопокриттів, осаджених із метансульфонових електролітів, та їх фізико-механічні властивості.

Досліджено вплив структури нікелевих гальванопокриттів, одержаних із метансульфонових електролітів у присутності алілілсульфонату та ортоарилсульфонату натрію на внутрішні напруження та мікротвердість осадків.

Ключеві слова: нікелеві гальванопокриття, електроосадження, метансульфоновий електроліт, структура, фізико-механічні властивості.

I. V. Sknar, A. S. Baskevich, F. I. Danilov. The structure of nickel electroplated coatings obtained from methanesulfonic electrolytes and their physic-mechanic properties.

The influence of structure of nickel electroplated coatings obtained from methanesulfonic electrolytes in the presence of sodium allylsulfonate and orthoarylsulfonate on internal stresses and microhardness of nickel deposits was investigated.

Key words: nickel electroplated coatings, electroplating, methanesulfonic electrolyte, structure, physic-mechanic properties.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).