

УДК 621.357.7

## Электроосаждение пластичных толстослойных никелевых покрытий

Смирнов К.Н.<sup>1</sup>, Архипов Е.А.<sup>2</sup>, Грехов А.Е.<sup>3</sup>,  
Лебедев А.М.<sup>3</sup>, Одинокова И.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9.

<sup>2</sup>ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8

<sup>3</sup>ОАО «Завод имени В.А. Дегтярева, 601900, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Труда, д. 4

<sup>4</sup>Кафедра Детали машин и теория механизмов, МАДИ, Москва, Ленинградский пр-т, 64

Ключевые слова: электроосаждение, никелевые покрытия, пластичность, относительное удлинение.

В работе рассмотрено влияние компонентов электролитов никелирования и условий электроосаждения на пластичность никелевых покрытий. Предложен электролит и условия нанесения никелевых осадков с высокими значениями относительного удлинения.

## Electrodeposition of Thick Elastic Nickel Coatings

Smirnov K.N.<sup>1</sup>, Arkhipov E.A.<sup>2</sup>, Grehov A.E.<sup>3</sup>,  
Lebedev A.M.<sup>3</sup>, Odinkova I.V.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

<sup>2</sup> NPP "SEM.M" Co., Moscow

<sup>3</sup> Vladimir Region, Kovrov, Degtyarev Factory

<sup>4</sup> Dept. "Detail of machine and mechanisms", MADI

Key words: electrodeposition, nickel coatings, ductility, relative elongation

Electrodeposition of thick ductile nickel coatings was studied. Since there are no information in literature in this problem a number of baths widely used have been compared experimentally (Table 1, Fig.2). Watts' type and methyl sulfonate baths were found as most suitable for the solution of the problem at lowered pH 1,25 to 1,75 (Figs. 2-4). Ductility was measured by bending method using coated specimens fixed in rice (Fig.1). Ductility of coatings deposited from the above two baths was higher at lower current density (Fig.5) and higher temperature (Fig.6). Current efficiency was higher at pH above 1,5.

### Введение

Среди металлических покрытий никелевые покрытия по объемам производства занимают второе место после цинковых. Популярность никелевых покрытий обусловлена высокими декоративными качествами, коррозионной стойкостью и защитными свойствами, а также механическими характеристиками. Никелевые покрытия находят широкое применение при защитно-декоративной отделке изделий бытового и промышленного назначения, а также в качестве специальных функциональных покрытий, придающих поверхности улучшенные специфические свойства (износостойкость, способность к пайке и др.). Благодаря достаточно высокой твердости никеля и склонности к глубокой пассивации никелевые покрытия применяются также для повышения поверхностной твердости, износостойкости и с целью защиты от коррозии различных металлов и сплавов [1, 2].

Однако в некоторых случаях к свойствам никелевых покрытий предъявляются дополнительные требования, в частности, если изделие после покрытия никелем подвергается существенной деформации, никелевое покрытие должно обладать высокой пластичностью. К таким изделиям относятся заклепки (стальные, алюминиевые), вывода микроэлектронных компонентов, выполненные из бронзового или латунного проката), медная кабельная проволока с жаропрочным (никелевым) покрытием и пр.

При этом в технической литературе информация о пластичности никелевых покрытий довольно противоречива и разрознена для того, чтобы выбрать какой-либо конкретный состав электролита и условия электролиза.

Таким образом, целью данной работы является исследование пластичности никелевых покрытий, осажденных из различных электролитов при разных условиях, выбор наиболее подходящего из них и разработка технических рекомендаций по его применению.

### Методики экспериментов

#### Приготовление электролитов

Метилсульфоновый и сульфаминовый электролиты готовили следующим образом: никелевую соль метилсульфоновой и сульфаминовой кислоты получали растворением основного карбоната никеля в этих кислотах. Необходимое количество карбоната никеля засыпали в емкость с небольшим количеством воды, затем при на-

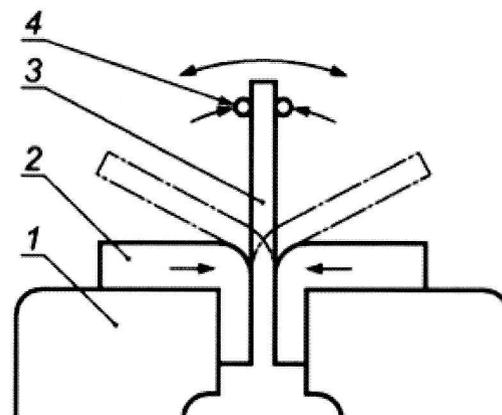
гревании и активном перемешивании постепенно добавляли соответствующую кислоту до полного растворения карбоната. В полученный раствор метилсульфокислой или сульфаминовой соли никеля добавляли необходимые количества хлористого никеля и борной кислоты и доводили водой до нужного объема. Затем перемешивали при нагревании до полного растворения всех компонентов. До рабочего pH полученный раствор доводили добавлением карбоната никеля или соответствующей кислоты.

Ацетатный и сернокислый электролиты готовили следующим образом: расчетные количества сульфата и ацетата никеля засыпали в емкость с небольшим количеством воды, затем при нагревании и активном перемешивании доводили до полного растворения. В полученный раствор соответствующей соли никеля добавляли необходимое количество хлористого никеля, борной кислоты и доводили водой до нужного объема. До рабочего pH полученный раствор доводили добавлением серной или уксусной кислоты соответственно.

Для приготовления всех электролитов применяли реактивы квалификации «ч.» и дистиллированную воду.

### Изготовление образцов никелевых покрытий для испытаний

Электролиз проводили в стеклянном стакане вместимостью 600 мл с целью получения никелевого покрытия толщиной  $50 \pm 5$  мкм. Постоянная температура электролита поддерживалась с помощью термостата «У-10». В качестве анода



1 — машинные тиски; 2 — губки для крепления образца; 3 — испытуемый образец; 4 — изгибающий рычаг

Рис. 1. Принцип испытания на перегиб  
Fig.1. Principle of bending test: 1. — machine vice; 2. — grip to fix specimens; 3. — specimen; 4. — bending; 5. — lever arm

Таблица 1. Составы электролитов никелирования.  
Table 1. Composition of Ni plating bath

№ электролита Bath №	Название Bath type	Состав, г/л Composition, g/l
1	Ацетатно-хлоридный Acetate-chloride	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> – 153 NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 45 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 35
2	Электролит Уотта Watts' type	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 281 NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 45 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 35
3	Сульфаминовый Sulfamate	Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 400 NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 45 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 35
4	Метилсульфоновый Methyl Sulfonate	Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 185 NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 45 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 35

использовали никелевые пластины марки НПА-1, катодом служила нержавеющая сталь марки Х18Н10Т площадью 0,28 дм<sup>2</sup>. Полученные никелевые образцы снимали со стали и промывали водой, высушивали и подвергали испытаниям.

Для подачи тока применяли стабилизированный источник питания НУ1505D.

#### Методика оценки пластичности

Испытания проводили методом испытания на перегиб в соответствии с ГОСТ Р 9.317-2010. Сущность метода заключается в попеременном воздействии на образец загибаний и отгибаний до разрушения образца. Образец зажимали между губками машинных тисков (рис.1). Резко загибали образец на 90°, затем отгибали его в противоположном направлении на 180°; загибы проводили последовательно до разрушения образца. Мерой пластичности являлось количество загибаний, предшествующих разрушению образца [3].

#### Методика определения выхода по току

Определение выхода по току никеля проводилось гравиметрическим методом. Эксперименты проводили в стеклянном стакане вместимостью 600 мл. Постоянная температура электролита поддерживалась с помощью термостата "У-10", катодом служил образец 2×2,5 см, вырезанный из медной фольги. Перед каждым опытом катод обезжиривали венской известью, активировали в течении 30-60 с в 10%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и взвешивали

на аналитических весах "WA-21" с точностью до 0,0001 г. После электролиза катод промывали, высушивали до постоянной массы, взвешивали, и по привесу металла определяли ВТ по формуле:

$$BT = m_{пр.}/m_T \cdot 100\%,$$

где: m<sub>пр.</sub> - масса полученного осадка;

$$m_T = I \cdot q \cdot \tau,$$

где: I-сила тока, А; q-электрохимический эквивалент Ni; τ - время электролиза, с.

Для подачи тока применяли стабилизированный источник питания НУ1505D.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты известные электролиты никелирования, а также метилсульфоновый электролит никелирования, составы которых представлены в таблице 1.

Предварительные эксперименты по электроосаждению никеля из этих электролитов при значениях рН в пределах 3 - 5 единиц, темпера-

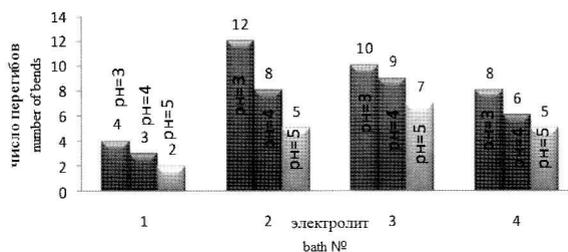
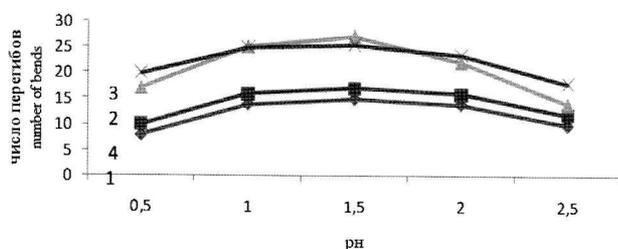


Рис. 2. Пластичность никелевых покрытий в различных электролитах. Температура 50±3°С, катодная плотность тока 2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Fig.2. Ductility of nickel coatings deposition from different baths; t 50±3°С; c.d. A/dm<sup>2</sup>

туре  $50 \pm 3^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $2,5 \text{ A}/\text{dm}^2$  показали, что покрытия во всех случаях обладают невысокой пластичностью – не более 2 – 12 перегибов (см. методику определения пластичности покрытий), причем наилучшие показатели имеют электролит Уотта (2) и сульфаминовый (3), что частично согласуется с данными Садакова Г.А. [4]. Данные представлены на рисунке 2.

Далее в работе исследовалась область значений pH электролита ниже 3. Было установлено, что оптимальным с точки зрения пластичности покрытий является диапазон 1,25–1,75 (рис. 3), причем в литературных источниках этих данных обнаружено не было.

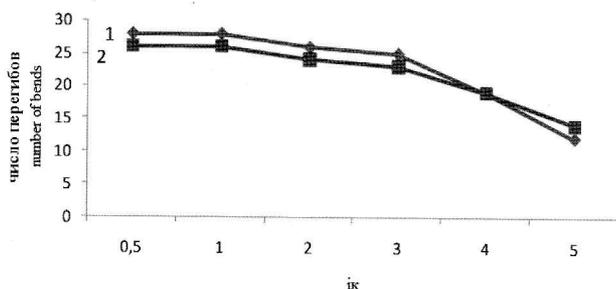


**Рис. 3.** Пластичность никелевых покрытий в зависимости от pH электролита. Температура  $50 \pm 3^\circ\text{C}$ , катодная плотность тока  $2,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ . Номера кривых соответствуют номерам электролитов

**Fig.3.** Effect of bath pH on the ductility of Ni coatings. Curve numbers are same as bath numbers in Table.  $t = 50 \pm 3^\circ\text{C}$ ; c.d.  $2,5 \text{ A}/\text{dm}^2$

Из рисунка также видно, что наилучшей пластичностью обладают опять же сернокислый и сульфаминовый электролиты (№ 2 и 3 соответственно).

Кроме pH существенное влияние на пластичность никелевых покрытий оказывают плотность тока и температура. Влияние плотности тока представлено на рисунке 4.

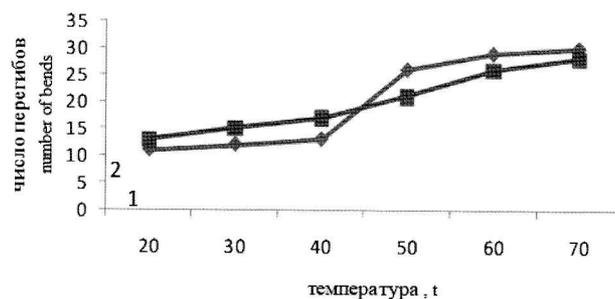


**Рис. 4.** Влияние плотности тока на пластичность никелевых покрытий: 1. – электролит №2; 2. – электролит №3. Температура  $50 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH=1,5±0,05

**Fig.4.** Effect of current density on the ductility of Ni coatings. 1. – bath №2; 2. – bath №3.  $t = 50 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH=1,5±0,05

Рисунок 4 показывает, что при возрастании катодной плотности тока от  $0,5$  до  $3 \text{ A}/\text{dm}^2$  изменение пластичности незначительно, а выше этого значения она начинает резко снижаться.

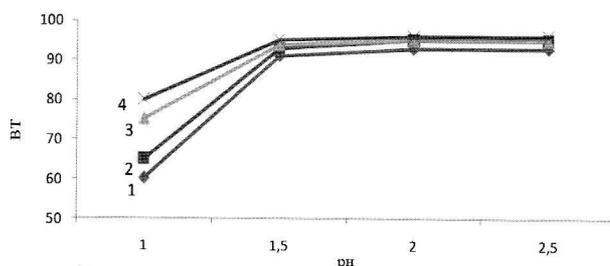
Повышение температуры электролита способствует увеличению пластичности никелевого покрытия, наиболее заметно ее влияние до  $65^\circ\text{C}$ . После этого значения пластичность практически не меняется, достигнув своего максимума (рис. 5).



**Рис. 5.** Влияние температуры на пластичность никелевых покрытий: 1. – электролит №2; 2. – электролит №3. Катодная плотность тока  $2,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ , pH=1,5±0,05

**Fig.5.** Effect of temperature on the ductility of Ni coating: 1. – bath №2; 2. – bath №3. Cathode c.d.  $2,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ ; pH  $1,5 \pm 0,05$

Проведенные исследования показали, что сульфаминовый электролит незначительно уступает электролиту Уотта по показателю пластичности и даже несколько превосходит его за границами оптимальных условий, однако выбор электролита для опытных испытаний был сделан в пользу сернокислого электролита, поскольку сульфаминовый электролит при перегреве склонен к гидролизу с образованием сульфат-аниона и катиона аммония, что крайне негативно влияет на физико-механические свойства покрытия. Кроме того, стоимость сульфаминового электролита выше, чем сернокислого.



**Рис. 6.** Влияние pH электролита на катодный выход по току никеля

**Fig. 6.** Effect of pH on cathode current efficiency

Поскольку рН электролита влияет на катодный выход металла по току в электролите Уотта, была исследована зависимость  $ВТ_k$  от рН при различных температурах и катодной плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$ . Рис. 6 показывает, что в диапазоне рН=1,5-2,5 выход по току достаточно высок и мало зависит от рН. При снижении рН до 1 выход по току резко падает.

Таким образом, для осаждения пластичных никелевых покрытий можно рекомендовать электролит Уотта состава (г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 281;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 45;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 35. Условия осаждения: рН=1,5±0,05; - температура  $55 \pm 5^\circ\text{C}$ ; - катодная плотность тока  $2,5 \pm 0,5 \text{ А/дм}^2$ .

### Выводы

1. Показано, что наиболее пластичные никелевые покрытия осаждаются из сульфаминового и сернокислого электролитов.

2. Оптимальный диапазон рН лежит в пределах 1,25-1,75.

3. Температура оказывает максимальное влияние на пластичность до  $60-65^\circ\text{C}$ .

### Литература

#### References

1. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами // М.: Химия, -1979. - 351с. Kudryavtsev N.T. Electrochemical metal coatings. M.: Chimia, 1979. -351 p.
2. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2014. – 192 Мамаев V.I., Kudryavtsev V.N. Nickel Plating. Textbook, ed.by V.N.Kudryavtsev. M.: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2014. -192 p.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А, Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий.// Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2016. 212 с. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Controle and testing of Electrochemical and conversion coatings. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2016. -212 p.

4. Садаков Т.Д. Гальванопластика: справочное пособие. –М.: Машиностроение, 2004, 400 с.

Sadakov T.D. Electroforming: reference book. M.: Mashinostroenie, 2004. -400 p.

### Сведения об авторах

**Смирнов Кирилл Николаевич** – доцент, кафедра ТНВ и ЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru

**Архипов Евгений Андреевич** – генеральный директор ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8. Тел. 8-495-978-9442; e-mail: npp-sem@yandex.ru

**Грехов Александр Евгеньевич** – нач. бюро металлопокрытий ОАО «Завод имени В.А. Дегтярева, 601900, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Труда, д. 4. Тел 8-49232-9-15-56

**Лебедев Александр Михайлович** – заместитель главного металлурга, e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

**Одинокова Ирина Вячеславовна** – к.т.н., доцент, кафедра Детали машин и теория механизмов, МАДИ, Москва, Ленинградский пр-т, 64; e-mail: odinokova\_iv@mail.ru

### Information about authors

**Smirnov Kirill N.** – Ass. Prof., Ph.D., Dept. of Electrochemical Technology, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miuskaya Sq., 9; Tel.: 8-499-978-59-90; E-mail: gtech@muctr.ru

**Arkhipov Evgenii A.** – general director, NPP “SEM.M” Co., Moscow, 127427, Ul. B.Marfinskaya, 1-2, office 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42

**Grekhov Alexander E.** – engineer, Vladimir Region, Kovrov, Degtyarev Factory, ul Truda, 4; tel.: 8-49232-9-15-56

**Lebedev Alexander M.** – Deputy Chief Metallurgist, , e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

**Odinokova Irina V.** – Acc.Prof., Cand.Sci, Dept.“Detail of machine and mechanisms”, MADI; Leningradskiy Pr., 64; odinokova\_iv@mail.ru