УДК 621.357.7

**ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ**

**НАНОЧАСТИЦЫ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО МЕТАЛЛА**

**Балакай К.В., студентка; Курнакова Н.Ю., аспирант;**

**Балакай В.И., зав. каф., проф., д.т.н.**

*(Южно-Российский государственный технический университет*

*(Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск, Россия)*

В последние годы разработан и нашел практическое применение новый способ интенсификации электроосаждения металлов и сплавов из электролитов, в которых восстановление протекает одновременно из простых и(или) комплексных ионов, а также наночастицы электроосаждаемого металла. Интенсификация электроосаждения из электролитов, содержащих наночастицы соединений электроосаждаемого металла, не требует прокачивания или перемешивания, увеличения концентрации компонентов и температуры электролита, использования новой аппаратуры, оборудования и устройств, и таким образом, не является метариалоемкой и энергоемкой. При этом электроосаждение из таких электролитов позволяет увеличить скорость нанесения металлов и сплавов по сравнению с истинными растворами на порядок и выше [1, 2].

В предлагаемом способе скорости электроосаждения иногда во много раз превышают предельную плотность тока диффузии лишь за счет изменения состава и концентрации компонентов в электролите, способа приготовления и режимов электролиза, приводящих к принципиальным изменениям во времени электролиза в прикатодном слое (т.е. в трудноразмешиваемой части диффузионного слоя).

Наночастицы соединений металла разной степени устойчивости могут возникать в электролитах при их приготовлении, при растворении анодов, при гидролизе, а также за счет вторичных реакций на катоде, например, подщелачивания приэлектродного слоя в результате параллельной реакции выделения водорода, диссоциации комплексов и т.д.

Такие наночастицы в электрическом поле катода (в той части диффузионного слоя, где скорость перемешивания обычно стремится к нулю) в определенных оптимальных случаях рассматриваем как систему подвижных пор, в которой возникают равновесные и неравновесные электрокинетические явления (электроосмос, диполофорез, диффузиофорез и т.д.).

Показано [3, 4], что в качестве системы пор можно рассматривать не только мембрану с непрерывным жестким каркасом, но также и суспензию, золь, эмульсию. В нашем случае такая система возникает, когда наночастицы соединений электроосаждаемого металла электрофоретически переносятся к катоду и восстанавливаются на нем вместе с ионами, вызывая за счет возникающих электрокинетических явлений эффективное размешивание, в том числе и непосредственно прилегающей к катоду части диффузионного слоя. А это должно приводить к интенсификации процесса электроосаждения и повышению предельно допустимых плотностей тока при нанесении металлических покрытий. Эффективное размешивание трудно размешиваемой части диффузионного слоя возникает, по-видимому, не в любом случае восстановления наночастиц, а лишь при выполнении определенных условий, включающих оптимальную дисперсность, однородность системы, расстояние между наночастицами в ней, определенную ее устойчивость и др.

Низкая концентрация компонентов в электролитах, содержащих наночастицы электроосаждаемого металла, не только улучшает экологию в случае их применения, но должна способствовать увеличению вклада упомянутых выше электрокинетических явлений в процесс электроосаждения. Все это может способствовать дальнейшему использованию электролитов, содержащих наночастицы соединений электроосаждаемого металла, в промышленности.

На основе выдвинутых положений разработаны электролиты никелирования, позволяющие при содержании в таких электролитах всего 25 г/л ионов никеля довести допустимую скорость электроосаждения никеля при температуре 40 оС до 1,2 мкм/мин без перемешивания и перекачивания раствора.

В качестве основного компонента ванн выбран хлорид никеля. Электролит не должен включать в больших количествах многозарядные анионы, в том числе ионы сульфата. Во-первых, в их присутствии устойчивость наночастиц соединений никеля снижается. Во-вторых, при осаждении гидроксида и основных солей металла в присутствии избытка соли влияние последней сказывается по-разному, в зависимости от аниона соли. В случае, если исходная соль – хлорид, наночастицы, выпадающие при подщелачивании раствора, заряжены положительно. Если же исходная соль сульфат, получаются отрицательно заряженные наночастицы [5], что неблагоприятно для интенсификации катодного процесса. Однако в электролитах, содержащих наночастицы соединений электроосаждаемого металла, должны присутствовать определенные количества двухзарядных или трехзарядных анионов.

Показано, что наночастицы одинаковой формы и размеров получаются при этом только в присутствии некоторого количества многозарядных анионов, что подтверждено электрономикроскопическими исследованиями [6]. Такие наночастицы, в отличие от полидисперсных, имеют возможность более полного восстановления на катоде с образованием металлического покрытия.

При изучении разработанных электролитов наблюдали возрастание предельно допустимых плотностей тока в присутствии борной кислоты. Интенсификация никелирования в присутствии борной кислоты обсуждалась для электролита Уоттса [7]. По данным работы борная кислота не является буфером и в ее присутствии снижается перенапряжение выделения никеля, отсутствует параллельная реакция выделения водорода, рН на границе металл-раствор не изменяется.

В хлоридном электролите введение борной кислоты приводит к резкому увеличению предельно допустимых плотностей тока, особенно при температуре 40 оС. По-видимому, интенсификация никелирования в данном случае связана с образованием нерастворимых соединений никеля с борной кислотой и влиянием наночастиц этих соединений на процесс электроосаждения никеля, как это описано ранее. При 40 оС это влияние возрастает благодаря гидролизу солей никеля и изменению при этом состава наночастиц в объеме раствора и прикатодном слое при никелировании.

Проведено сравнение потенциодинамических кривых при 20 и 40 оС, соответственно, для хлоридных электролитов блестящего никелирования с добавлением борной кислоты и без борной кислоты, но с добавкой трехзарядного аниона. Концентрация хлорида никеля шестиводного для всех изученных составов электролитов 100 г/л. В этом случае добавление трехзарядного аниона более благоприятно для увеличения скорости процесса. При введении в низкоконцентрированный хлоридный электролит никелирования трехзарядного аниона увеличиваются предельно допустимые плотности тока с высоким выходом по току никеля, а покрытия получаются блестящими, с низкими внутренними напряжениями.

Приведенные данные позволяют рекомендовать разработанный хлоридный электролит блестящего никелирования для внедрения в производство, что позволит не только сократить материальные и энергетические затраты на проведение технологического процесса никелирования при сохранении производительности нанесения никелевых покрытий, но и снизить загрязнение окружающей среды, улучшить условия труда и т.д.

Перечень ссылок

1. Кудрявцева И.Д. Возможности повышения скорости процессов электроосаждения металлов из электролитов, содержащих коллоиды и тонкие взвеси их соединений, разряжающихся на катоде // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – Вып. 1. – С. 63 – 68.

2. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И. Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов // Итоги науки и техники / ВИНИТИ. – М.: 1990. – Т. 33. – С. 50 – 85.

3. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. – Л.: Химия, 1974. – 198 с.

4. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1956. – 109 с.

5. Жуков И.И. Электроосмотические явления на гидроокисях металлов // В кн.: Избранные труды. – Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – С. 297 – 307.

6. Matijevic E. Preparation and properties of monodispersed metal hydrous oxide latices. – In the book: Trends in electrochemistry. – 1976. – 191 p.

7. Hoare J.P. On the Role of Boric Acid in the Watts Bath // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133. – № 12. – P. 2491 – 2494.