УДК 621.793.3

В. П. БОБРОВСКАЯ, В. Г. СОКОЛОВ, Н. М. БИРЮКОВА

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ГИПОФОСФИТНЫХ РАСТВОРОВ

Известно [1], что сульфамат-ионы в растворах электрохимического осаждения никеля способствуют снижению внутренних напряжений никелевых покрытий. Проблема снижения внутренних напряжений, увеличения пластичности и механической прочности никелевых покрытий актуальна и при получении их методом химического осаждения из растворов, особенно в варианте получения функциональных никелевых рисунков на гибких диэлектрических подложках больших габаритов. В связи с этим представляет интерес выяснение характера влияния сульфамат-ионов на процессы химического осаждения никеля и свойства получаемых покрытий.

В качестве исходного раствора (раствора сравнения) был использован раствор химического никелирования, содержащий моль/л: хлорид никеля — $6 \cdot 10^{-2}$, хлорид аммония — $9 \cdot 10^{-1}$, ацетат натрия — $7 \cdot 10^{-2}$, гипофосфит натрия — $2{,}8 \cdot 10^{-1}$. Исследуемый раствор отличался от исходного только природой аниона соли никеля (использовали сульфаминовокислый никель «хч»). В качестве подложек использовали стеклянные пластинки либо лавсан, активированные по методике [2], и медную фольгу.

Количественное определение осаждающегося никеля осуществляли стравливанием его в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте с последующим титрованием по методике [3]. Отклонения получаемых данных от среднего значения не превышали 10 %.

Для определения механической прочности покрытий использовали метод истирания согласно ОСТ-03-1901-78. Коэффициент отражения измеряли с помощью блескомера ФБ-2. В качестве эталона использовали серебряное зеркало. Контроль за изменением фазового состава покрытий, исходных и термообработанных при 250—400 °С, осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3». Для этих целей использовали и метод сканирующей калориметрии. Скорость нагревания образцов в ячейке DS C-20 термоанализатора TA-3000 фирмы «Mettler» в интервале температур 25—500 °С составляла 10 град/мин. Прогрев осуществлялся в стационарной воздушной атмосфере и атмосфере аргона. Содержание фосфора в покрытии анализировали атомно-эмиссионным методом с помощью

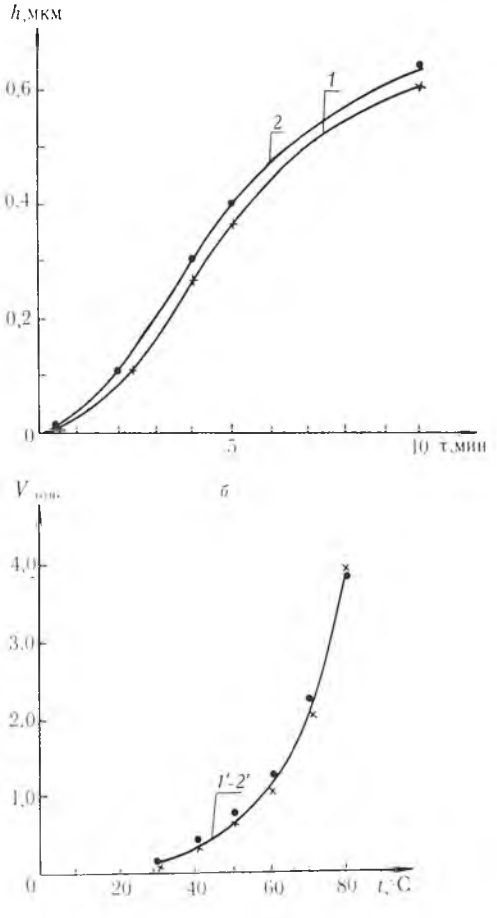

Рис. 1. Зависимость толщины покрытия Ni—P от времени осаждения (*а*) и скорости осаждения никеля от температуры (*б*) из растворов, содержащих хлорид никеля (*1*, *1'*) и никель-сульфаминовокислый (*2*, *2'*)

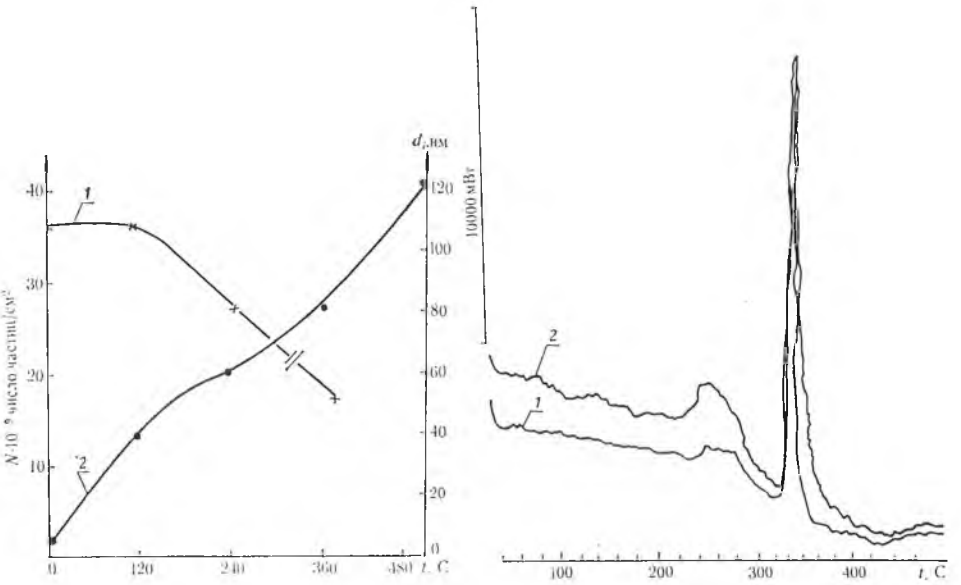

Рис. 2. Зависимость среднего количества (N) частиц никеля (1) и диаметра (di) среднего по размеру зерна (2) от времени осаждения из раствора, содержащего никель-сульфаминовокислый

Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии Ni—P покрытия, полученного из раствора, содержащего хлорид никеля (1) и никель-сульфаминовокислый (2)

кварцевого спектрографа ИСП-28. Изучение микрорельефа поверхности и особенностей формирования покрытий проводили с использованием микроскопа ЭМВ-100 ЛМ.

Установлено, что введение сульфамат-ионов в гипофосфитный раствор химического никелирования практически не влияет на скорость осаждения никеля и величину индукционного периода реакции (рис. 1), а также не оказывает заметного влияния на удельное электрическое сопротивление никелевых покрытий, величина которого определяется в основном толщиной покрытия и условиями его термообработки [4].

В то же время введение сульфамат-ионов приводит к увеличению коэффициента отражения (на 5—10 %) покрытия и его механической прочности — прочность к истиранию возрастает в 1,5—2 раза.

Результаты электронно-микроскопического исследования формирования микрорельефа поверхности никелевых пленок показывают, что при использовании сульфамат-содержащего раствора химического никелирования наблюдается более узкое распределение зерен никеля по размерам (при одинаковых температуре и времени осаждения пленки) по сравнению с исходным раствором. Если в растворе присутствуют сульфамат-ионы, средние размеры зерен никеля составляют 35—40 нм при их общей концентрации $3{,}5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ на пленках толщиной 0,1 мкм. С ростом толщины пленки до 0,5 мкм размеры зерен увеличиваются до 120 нм при одновременном уменьшении их общей концентрации (рис. 2). Если сульфамат-ионы отсутствуют в растворе, средние размеры зерен при толщине пленки никеля 0,5 мкм достигают 250 нм. Из полученных данных следует, что в присутствии сульфамат-ионов рост зерен никеля кинетически заторможен, по-видимому, вследствие его ингибирующего действия, в то время как в отсутствие сульфамат-ионов в растворе химического никелирования соотношение между скоростью зародышеобразования и ростом частиц изменяется в пользу преимущественного увеличения скорости роста зерен. Следствием этого является формирование менее однородных по микроструктуре пленок.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что свежеосажден-

ные никелевые покрытия, полученные из обоих исследовавшихся растворов химического никелирования, рентгеноаморфны. Согласно данным атомно-эмиссионного анализа, эти покрытия содержат 5,5—5,7 вес.% фосфора. Нагревание пленок в атмосфере аргона с постоянной скоростью приводит, согласно данным ДСК (рис. 3), к появлению размытого пика в интервале температур 240—270 °С, связанного, по-видимому, с удалением водорода, адсорбированного по границам зерен покрытий. При дальнейшем повышении температуры до 330 °С и выше начинается кристаллизация сплава никель — фосфор, характеризующаяся экзотермическим эффектом, максимум которого в обоих случаях приходится на 338 °С.

Сопоставление результатов ДСК и рентгенографического исследования приводит к заключению, что наблюдаемый экзотермический эффект при 338 °С соответствует выделению фазы Ni_3P и не зависит от состава исследуемого раствора.

Таким образом, использование в составе исследованных растворов химического никелирования сульфаминовокислого никеля вместо хлорида никеля не оказывает существенного влияния на скорость осаждения никеля, величину индукционного периода реакции, концентрацию соосаждающегося фосфора и величину удельного электрического сопротивления никелевых покрытий, но способствует образованию более блестящих, механически более прочных и однородных по микроструктуре покрытий.

Список литературы

1. Езыкян А. Я., Кукоз Ф. И., Садаков Г. А. // Физика конденсированных сред: Тр. Новочеркас. политех. ин-та. 1975. Т. 3. 28. С. 103.

2. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. // Конф. по теорет. основам техн. нанесения хим. покрытий из металлов и сплавов. Киев, май 1988: Тез. докл. Киев, 1988. С. 14.

3. ОСТ 4 ГО.054.076. Покрытия металлические и неметаллические (неорганические).

4. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Соколов В. Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер 2: Хим. Биол. Геогр. 1991. № 1. С. 28.

УДК 621.357.8:669.716.9

В. В. КОЛЕДА, А. А. КАЗАКОВ, Г. Л. ЩУКИН

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ИХ ТОЛЩИНУ

Одним из перспективных направлений электрохимической обработки алюминия является получение с помощью переменного тока композитных анодных покрытий, представляющих собой оксид алюминия с внедренными компонентами различной химической природы. Это позволяет получать окрашенные покрытия, обладающие высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и декоративным внешним видом. Одним из способов получения таких композитных покрытий является анодирование алюминия в сернокислых электролитах, содержащих сульфаты различных металлов. В результате проведенного исследования установлено [1], что введение в электролит анодирования некоторых сульфатов металлов приводит к образованию анодного оксида (АО), содержащего сульфид соответствующего металла, который осаждается в порах оксида.

В данной работе рассмотрены особенности формирования переменным током анодных оксидных пленок (АОП), окрашенных в зеленый цвет, в электролите, содержащем серную кислоту и сульфат меди. Изучено влияние температуры электролита анодирования, величины клеммового напряжения, продолжительности анодирования и состава электролита на толщину формирующегося оксида.

Для исследования использовали пластины 0,1 дм² из алюминия А-0