

УДК 544.654.2

Ф.И. Данилов, Ю.Е. Скар, И.В. Скар, А.С. Баскевич

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Ni-Fe, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Изучено влияние аллилсульфоната, ортоарилсульфоната и сахарината натрия на структуру и внутренние напряжения гальваноосадков Ni-Fe, полученных из метансульфонатных электролитов. Показано, что действие добавок обусловлено внедрением в покрытия серы и углеводородных продуктов их разложения.

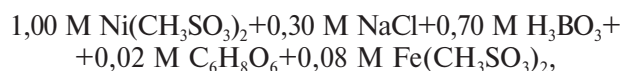
Введение

Электролитические сплавы никеля с железом, которые нашли широкое применение в электронике в качестве магнитного материала [1,2], оказались достойной альтернативой никелевым покрытиям в сфере защитно-декоративной обработки поверхности деталей [3–5], и, кроме того, активно используются в гальванопластике для наращивания функциональной части изделий, инструментов и узлов механизмов [6,7]. Получить гальванопокрытия сплавом Ni-Fe с приемлемыми физико-механическими свойствами можно лишь в присутствии органических сульфосоединений, которые способствуют снижению внутренних напряжений осадков [8–10]. Ввиду ак-

тивного использования метансульфонатных электролитов в современной гальванотехнике [11–15], актуальным является установление характера влияния наиболее распространенных органических сульфосоединений, снижающих внутренние напряжения в гальванопокрытиях никелем и его сплавами, на структуру и свойства сплава Ni-Fe, осажденного из метансульфонатного электролита.

Методика эксперимента

Электроосаждение гальванопокрытий сплавом Ni-Fe проводили при pH 3 и T=333 K из электролита следующего состава:



© Ф.И. Данилов, Ю.Е. Скар, И.В. Скар, А.С. Баскевич, 2013

обеспечивающего осаждение покрытий с содержанием железа 15–20%. В качестве специальных серосодержащих органических добавок использовали аллилсульфонат, ортоарилсульфонат и сахаринат натрия.

Внутренние напряжения никель-железных покрытий толщиной 25 мкм определяли методом гибкого катода [16,17]. Верхний конец изолированной с одной стороны медной пластинки был неподвижно закреплен, нижний конец свободен. В процессе электролиза под действием возникающих в осадке внутренних напряжений происходил изгиб катода. Уравнение для расчета внутренних напряжений σ (МПа) имеет вид [16]:

$$\sigma = \frac{E_k d_k (d_k + d_{oc}) l}{3l^2 d_{oc}}$$

где E_k — модуль упругости катодной пластины, МПа; d_k — толщина катода, м; d_{oc} — толщина осадка, м; l — длина рабочей части катода, м; z — отклонение конца катода от начального положения, м.

Структуру никель-железных гальванопокрытий изучали с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизированном CuK_α -излучении. Расчет размеров кристаллитов проводили по формуле Селякова-Шеррера [18, 19].

Измерения содержания серы в гальванопокрытиях выполняли рентгеновским флуоресцентным методом при использовании портативного рентгеновского универсального технического спектрометра «Спрут» X100 с Si(Li) детектором.

Результаты эксперимента

Электролитические осадки сплава Ni–Fe, получаемые из метансульфонатного электролита без специальных органических добавок, при толщине 25 мкм характеризуются значительными внутренними напряжениями растяжения, что приводит к растрескиванию покрытий и утрате сцепления с основой. Исследование влияния выбранных в данной работе серосодержащих органических добавок на внутренние напряжения гальванопокрытий сплавом Ni–Fe показало, что при введении в электролит ортоарилсульфоната натрия происходит снижение внутренних напряжений с 750 МПа лишь до 280 МПа. Причем, увеличение концентрации добавки свыше 60 ммоль/л не оказывает влияния на свойства получаемых покрытий. В присутствии аллилсульфоната натрия минимальное значение напряжений растяжения достигает 80 МПа (рис. 1,а) и дальнейшее повышение концентрации этого вещества мало влияет на внутренние напряжения электролитических осадков сплава. В отличие от аллилсульфоната и ортоарилсульфоната натрия использование сахарината натрия позволяет получать покрытия сплавом без внутренних напряжений.

Концентрация этого вещества, необходимая для полного устранения внутренних напряжений, составляет 6 ммоль/л (рис. 1,б). Как видно из рисунка, снижение внутренних напряжений растяжения никель-железных покрытий достигается введением в электролит сахарината натрия, концентрация которого на два порядка меньше, чем в случае использования аллилсульфоната натрия. Большая эффективность сахарината натрия связана, очевидно, с более интенсивным внедрением продуктов его деструкции в катодный осадок, что обусловлено высокой адсорбцией этого вещества на электродной поверхности.

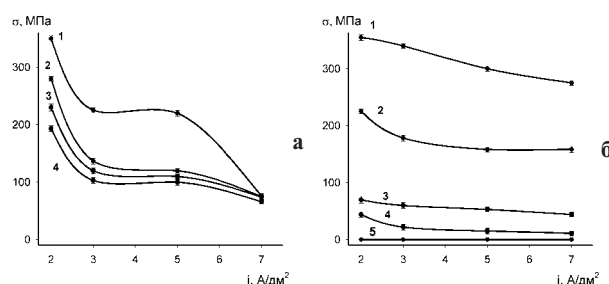


Рис. 1. Влияние плотности тока осаждения на внутренние напряжения никель-железных осадков, полученных в присутствии аллилсульфоната (а) и сахарината натрия (б), ммоль/л: а) 1 — 60; 2 — 80; 3 — 120; 4 — 200; б) 1 — 0,8; 2 — 1,2; 3 — 2,0; 4 — 3,0; 5 — 6,0

Следует отметить, что наличие в метансульфонатном электролите для электроосаждения сплава Ni–Fe исследуемых серосодержащих органических веществ оказывает влияние на структуру получаемых осадков, на что указывает, в частности, изменение значений плотности дислокаций в покрытиях (рис. 2). Причем, если аллилсульфонат и сахаринат натрия вызывают повышение плотности дислокаций в никель-железных осадках, то ортоарилсульфонат на нее практически не влияет.

Установленные эффекты влияния серосодержащих органических веществ на свойства и структуру гальванопокрытий сплавом Ni–Fe, полученных из метансульфонатных электролитов, могут быть объяснены исходя из следующих соображений. Исследуемые добавки способствуют снижению внутренних напряжений растяжения вследствие внедрения серы в кристаллическую решетку гальванического осадка и ослабления эффекта выхода дислокаций к границам зерен [20]. Кроме того, в осадок могут попадать углеводородные продукты разложения добавки, в результате чего возникают внутренние напряжения сжатия. Как видно из таблицы, содержание серы в гальванопокрытиях возрастает с увеличением концентрации добавок в электролите. Однако, сопоставление данных по содержанию серы в осадках с зависимостями плотности дислокаций от концент-

рации добавок указывает на то, что не вся сера, которая попадает в покрытие встраивается в кристаллическую решетку осадка. По-видимому, значительное количество серы, обнаруженное в покрытиях, полученных в присутствии ортоарилсульфоната натрия, находится в межкристаллитном пространстве и не оказывает влияния на плотность дислокаций осадков.

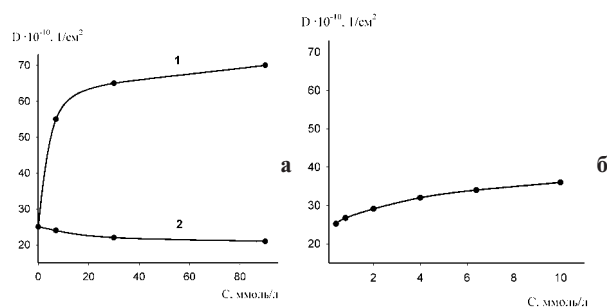


Рис. 2. Влияние концентрации добавок на плотность дислокаций в никель-железных покрытиях, осажденных при $i=2$ А/дм² в присутствии: а – аллилсульфоната (1) и ортоарилсульфоната натрия (2); б – сахарината натрия

Содержание серы в никель-железных покрытиях (мас.%), полученных при $i = 2$ А/дм² в присутствии серосодержащих органических добавок

Необходимо отметить, что эффект снижения внутренних напряжений растяжения никель-железных покрытий за счет внедрения серы в осадок является не достаточным для получения ненапряженных осадков. Это видно из данных, полученных при использовании аллилсульфоната, где с повышением концентрации добавки достигается предельное значение плотности дислокаций, но внутренние напряжения растяжения полностью не снимаются.

Показательными, в этом аспекте, являются зависимости, полученные при использовании сахарината натрия. При гораздо меньшем содержании серы и меньших значениях плотности дислокаций в осадках по сравнению с покрытиями, осажденными в присутствии аллилсульфоната натрия, гальванопокрытия сплавом Ni–Fe получают без внутренних напряжений. Это связано с тем, что продукты превращений сахарината натрия на катоде интенсивно внедряются в покрытие и провоцируют возникновение внутренних напряжений сжатия, которые компенсируют внутренние напряжения растяжения. В результате этого, становится возможным электроосаждение никель-железных покрытий, внутренние напряжения которых не проявляются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Datta Madhav, Romankiw L.T. Application of chemical and electrochemical micromachining in the electronics industry /

/ J. of the Electrochemical Society. – 1989. – Vol.136. – № 6. – P.285C-292C.

2. Romankiw L.T. A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS // Electrochimica Acta – 1997. – Vol.42. – № 4. – P.2985-3005.

3. Пат. 3974044 США, МКИ С 25 D 3/56. Bath and method for the electrodeposition of bright nickel-iron alloy deposits / Tremmel Robert Arnold, Oxy Metal Industries Corporation. – № 05/563758 ; Заявл. 31.03.75; Оpubл. 10.08.76; НКИ 205/260. – 11с.

4. Berger Uwe, Pofalla Rolf. NIRON 3000 – Verfahren zur Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen // Galvanotechnik. – 2007. – Vol.98. – № 6. – P.1368-1370.

5. Электроосаждение блестящих покрытий сплавом никель-железо / Данилов Ф.И., Скар Ю.Е., Скар Ю.Е. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т.18. – № 1. – С.11-15.

6. Садаков Г.А. Гальванопластика – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.

7. Электроосаждение сплава железо-никель для изготовления гальванопластических копий и прессформ / Головачанская Р.Г., Свирищевская Г.Г., Коротаева Е.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т.2. – № 3. – С.46-49.

8. Милушкин А.С. Наводороживание железоникелевого сплава в присутствии сульфосоединений // Защита металлов. – 1996. – Т.2. – № 3. – С.190-195.

9. Милушкин А.С. Четвертичносульфоаммониевые хлориды в качестве ингибиторов наводороживания при электроосаждении сплава Fe–Ni // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т.70. – № 2. – С.256-260.

10. Буткене Р.В., Моцкуте Д.В. Поведение сахарина, N-метилсахарина и N-этанолсахарина при электроосаждении покрытий сплавом никель-железо на обновляющихся катодах // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т.2. – № 6. – С.11-15.

11. Чернышова И. С., Максименко С. А., Кудряцев В. Н. Электроосаждение никеля из электролитов на основе метансульфоновой кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – Т.4. – № 3. – С.12-17.

12. Rosenstein C. Methane Sulfonic Acid as an Electrolyte for Tin, Lead and Tin-Lead Plating for Electronics // Metal Finishing. – 1990. – № 1. – P.17-26.

13. Электроосаждение оловянных покрытий из метансульфоновых электролитов в присутствии неионогенных и анионоактивных ПАВ / Данилов Ф.И., Скар Ю.Е., Харенко Е.В. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С.174-176.

14. Данилов Ф.И., Скар Ю.Е., Скар Ю.Е. Технология электроосаждения блестящих гальванопокрытий сплавом Ni–Fe из метансульфоновых электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т.20. – № 4. – С.29-33.

15. Пат. 92972 Україна, МПК С25D 3/56. Електродит для електрохімічного нанесення блискучих нікель-залізних покриттів / Скар І.В., Скар Ю.Є., Данилов Ф.Й. – № а2009 05164; Заявл. 25.05.2009; Оpubл. 27.12.2010. Бюл. № 24. – 8 с.

16. Лошкаръев Ю.М., Коваленко В.С. Електролітичне

цинкування : монографія. — Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ, 1994. — 224 с.

17. *Поперека М.Я.* Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. — Новосибирск: Западно-сибирское книжное изд-тво, 1966. — 335 с.

18. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. — М.: МИСИС, 1994. — 328 с.

19. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Физ.-мат. лит, 1961. — 864 с.

20. *Скнар И.В., Баскевич А.С., Скнар Ю.Е.* Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфонатных электролитов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2011. — № 4(2). — С.183–185.

Поступила в редакцию 19.02.2013