

Влияние источника питания и индуктивно-емкостного устройства на процесс осаждения никеля

В. Ф. Гологан, Ж. И. Бобанова, С. Х. Ивашку

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
e-mail: vgologan@mail.ru*

Изучено влияние вида источника питания и параметров индуктивно-емкостного устройства (индуктивности и емкости) на кинетику осаждения никеля, спектр переменных составляющих тока и морфологию роста покрытий. Показано, что вид источника питания и условия настройки устройства существенно влияли на процесс осаждения никеля и его структуру.

Ключевые слова: индуктивно-емкостное устройство, спектр переменных составляющих тока, источник, морфология.

УДК 621.35÷621.047

Гальванические покрытия никеля широко применяются в промышленности, поэтому уделяется особое внимание разработке нового оборудования и составов растворов, обеспечивающих повышение производительности процесса и качества покрытий [1]. Одним из путей решения этих задач является совершенствование источников питания гальванических производств. С учетом того, что в гальванической цепи генерируются переменные составляющие тока (ПС), которые отражают кинетику осаждения покрытия [2], были предложены специальные индуктивно-емкостные устройства (ИЕУ), подбором параметров которых (индуктивности L и емкости C) возможно воздействие на формирование спектра ПС [3]. При осаждении никеля от однофазного двухполупериодного выпрямителя с подключением ИЕУ установлено существенное влияние параметров устройства (L , C) на потенциал катода, спектр ПС и структуру никелевых покрытий [3].

Цель настоящих исследований – изучение влияния параметров ИЕУ на процесс осаждения и структуру покрытий никеля при использовании других источников питания.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Осаждение никеля проводилось в электролите, содержащем NiSO_4 – 320 кг/м³, NiCl_2 – 60 кг/м³, H_3BO_4 – 40 кг/м³, при следующих условиях электролиза: температура электролита 40°C, pH – 4,5, плотность тока от 0,1 до 1,0 кА/м². В качестве источника питания (ИП) применялись выпрямители трехфазный, шестифазный и однофазный с двухполупериодным выпрямлением и тиристорным управлением мощностью 60 Вт. Шестифазный источник питания состоял из одного трехфазного трансформатора, у которого для уменьшения коэффициента пульсаций пер-

вичная обмотка и одна из вторичных были соединены звездой, а вторая вторичная обмотка (которая применялась в наших исследованиях [4]) – треугольником.

Индуктивность формировалась при помощи дросселей с $L = 5$ Гн, а необходимая емкость обеспечивалась параллельным соединением электролитических конденсаторов, которые монтировались на алюминиевые пластины. Такие паллеты конденсаторов могли соединяться параллельно и параллельно с разнополярным подключением. В ИЕУ параллельно индуктивности соединялась емкость, а ИЕУ устройство подключалось последовательно в гальваническую цепь. Кроме того, опыты проводились и при использовании только индуктивности или емкости.

Поляризационные кривые снимались компенсационным методом в гальваностатическом режиме с выдержкой при каждой установке (30 сек) в стационарной электрохимической ячейке СЭ-2 по свежесажденному никелю на платиновом катоде с поверхностью 0,01 дм² [5]. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1.

Величину тока устанавливали с помощью магазина сопротивлений и измеряли вольтамперметром модели М209. Для измерения потенциала катода использовали вольтметр В7-27А/1.

Для изучения спектров ПС и морфологии роста покрытий покрывалась торцевая полированная поверхность образцов из стали Ст.3 диаметром 20 мм. Влияние ИЕУ на процесс осаждения никеля оценивали на основе изучения спектра шумов в цепи источник питания-ванна с использованием частотного анализатора СК4-56. Форму тока наблюдали при помощи осциллографа С1-15.

Изучение морфологии роста покрытий проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРЕХФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Исследования показали, что трехфазный источник питания способствует изменению потенциала катода (он становится более положительным при плотности тока $i_k = 1 \text{ кА/м}^2$ по отношению к потенциалу катода в случае применения однофазного ИП без присоединения ИЕУ) на 20 мВ. Наибольшее изменение потенциала катода было установлено с ИЕУ (его параметры $L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$), который сдвигался в положительную сторону на 40 мВ по отношению к данным, полученным от однофазного ИП, и на 50 мВ по сравнению с потенциалом электрода, установленного только от трехфазного ИП (рис. 1) При подключении только индуктивности ($L = 10 \text{ Гн}$) потенциал становится отрицательным на 25 мВ при той же плотности тока (1 кА/м^2).

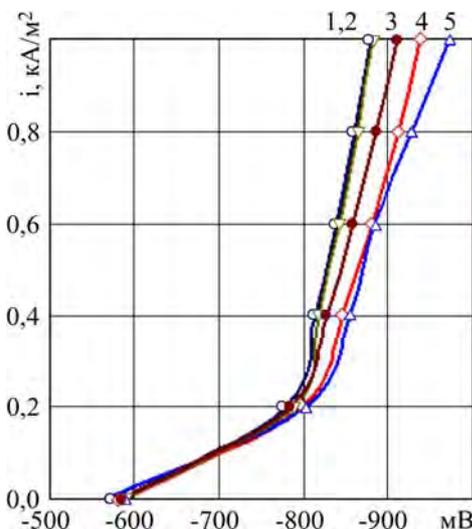


Рис. 1. Влияние условий осаждения никеля на потенциал катода: 1 – $L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; 2 – $L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; 3 – $L = 2,5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; 4 – без ИЕУ; 5 – $L = 10 \text{ Гн}$.

Изучение спектров переменных составляющих тока показало, что в отличие от данных, полученных с применением однофазного источника питания, значения переменных составляющих и их частоты заметно уменьшались (рис. 2). Более активный процесс осаждения никеля был установлен при подключении ИЕУ ($L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$). Эти условия электролиза оказали влияние и на морфологию роста покрытий. У покрытий, осажденных в течение двух часов, морфология роста состояла из пирамидальных агрегатов, которые практически не отличались при выбранных условиях электролиза (рис. 3).

После осаждения в течение четырех часов установлено, что осадки были более дисперсные в случае подключения ИЕУ ($L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$) и агрегаты обладали сфероид-

альной формой (рис. 4), что свидетельствует о существенном влиянии подложки на начальную стадию электрокристаллизации никеля.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ШЕСТИФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Исследования показали, что потенциал катода становится более положительным в случае осаждения только от ИП (по сравнению с данными, полученными от трехфазного ИП). При подключении только индуктивности потенциал катода сдвигается в отрицательную область ($L_k = 10 \text{ кА/м}^2$), а при осаждении с ИЕУ ($L = 10 \text{ Гн}$, $C = 35200 \text{ мкФ}$) он становился более положительным на 23 мВ (рис. 5). Таким образом, значение потенциала электрода при выбранных условиях осаждения может изменяться между потенциалами, установленными при осаждении никеля от трехфазного источника питания.

Изучение спектров переменных составляющих тока показало, что они в большей степени зависели от самого источника питания (рис. 6).

В соединениях ИП- и ИП-L-ванна спектры ПС практически не отличались. Подключение ИЕУ оказало заметное влияние на спектр ПС (рис. 6). Незначительные изменения потенциала катода, спектров переменных составляющих тока способствовали и несущественному изменению морфологии роста никелевых покрытий, которая незначительно отличалась от предыдущих (см. рис. 3). На первый взгляд, более однородные и дисперсные покрытия с ИЕУ ($L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$). Это отличие может усиливаться, как и в случае с применением трехфазного ИП, с увеличением продолжительности осаждения и тока. На основе этих исследований можно сделать вывод, что применение шестифазных ИП с подключением ИЕУ для осаждения никеля не приводит к большим изменениям поляризации электрода, спектров ПС и морфологии роста покрытий никеля. Поэтому шестифазный ИП и ИЕУ может иметь ограниченное применение.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Как и в ранее опубликованных исследованиях, было установлено, что при подключении только индуктивности происходит выравнивание исходной формы тока и отсутствуют импульсы. Подсоединение емкости приводит к восстановлению формы тока. В случае применения только емкости величина импульсов увеличивается до двух раз, а также возрастают паузы (рис. 7).

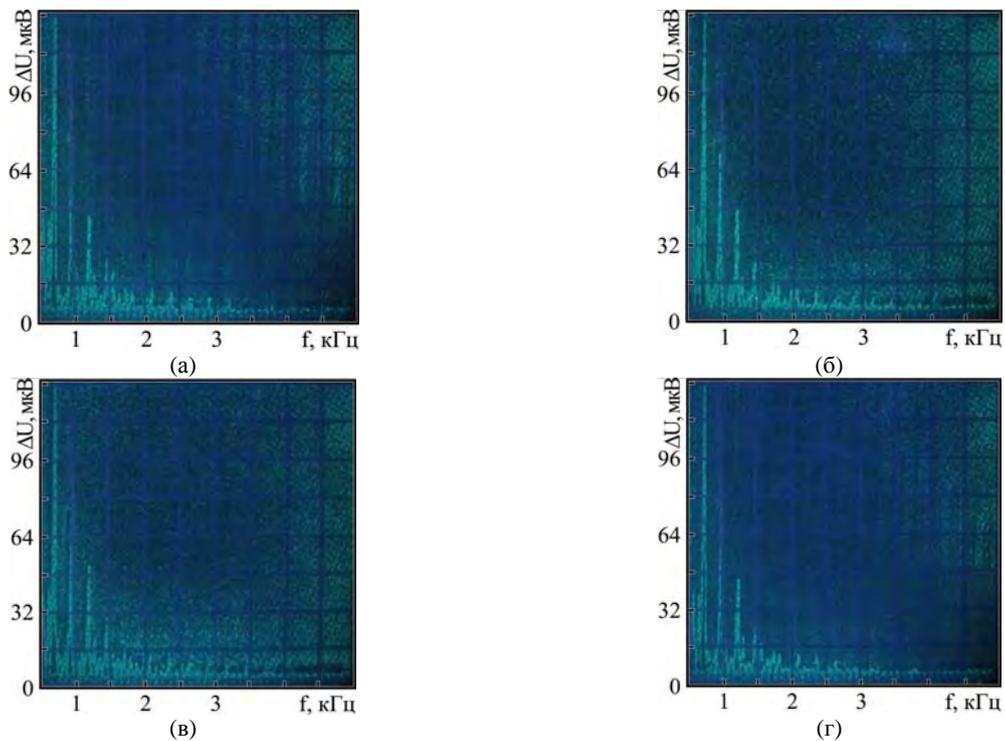


Рис. 2. Спектры переменных составляющих тока при осаждении никеля ($I = 100 \text{ мА}$): (а) – $L = 2,5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; (б) – $L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; (в) – $L = 5 \text{ Гн}$, $C = 35200 \text{ мкФ}$; (г) – $L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$.

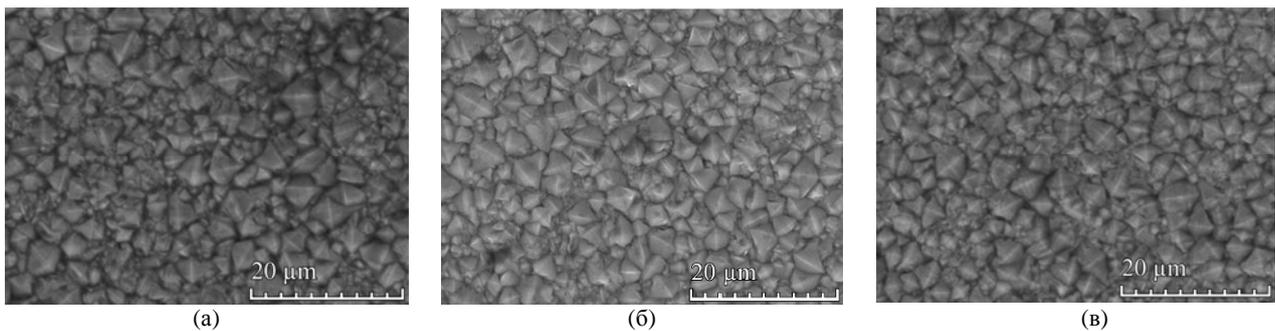


Рис. 3. Морфология покрытий никеля ($i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$): (а) – без ИЕУ; (б) – $L = 5 \text{ Гн}$; (в) – $L = 5 \text{ Гн}$, $C = 35200 \text{ мкФ}$.

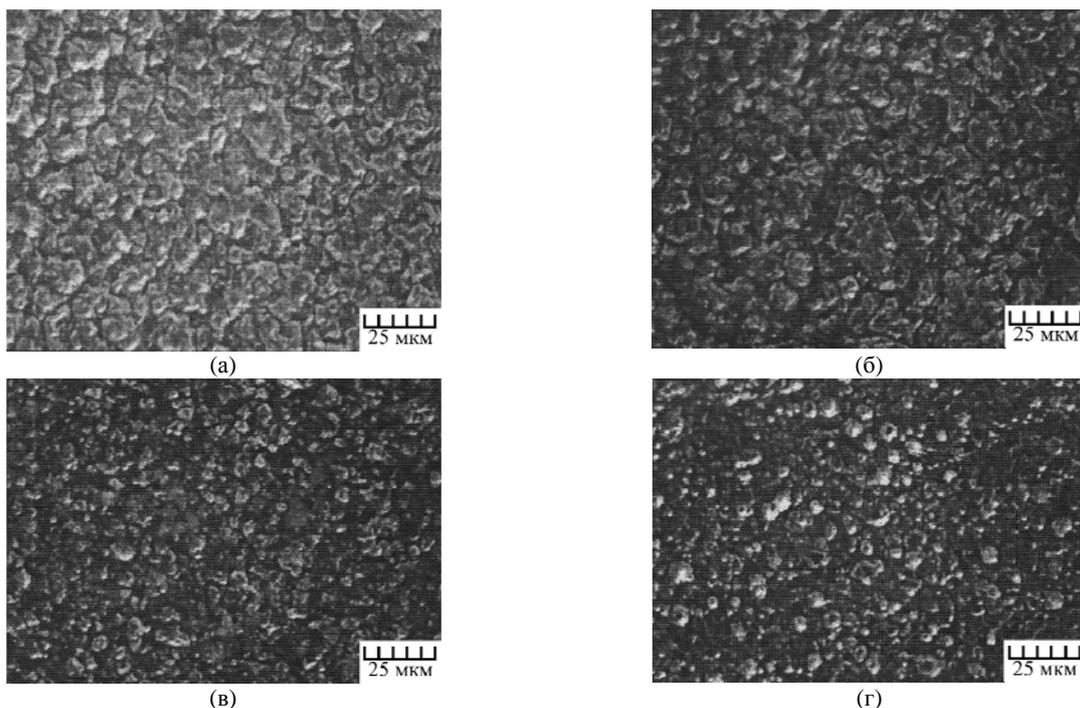


Рис. 4. Морфология роста покрытий никеля (4 часа, $i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$): (а) – без ИЕУ; (б) – $L = 2,5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; (в) – $L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$; (г) – $L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$.

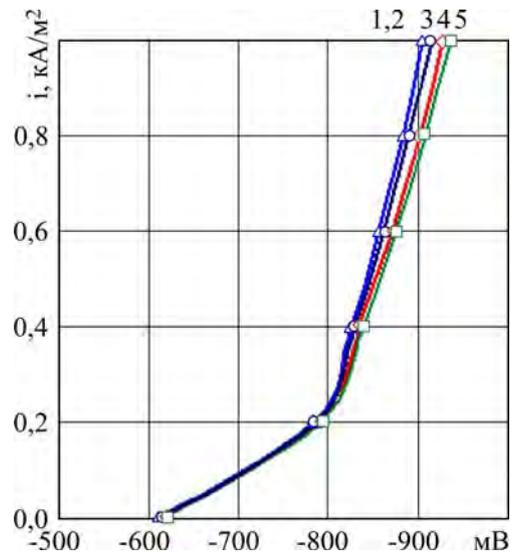


Рис. 5. Влияние условий осаждения никеля на потенциал катода: 1 – $L = 5$ Гн, $C = 17600$ мкФ; 2 – $L = 10$ Гн, $C = 35200$ мкФ; 3 – $L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ; 4 – без ДИС; 5 – $L = 10$ Гн.

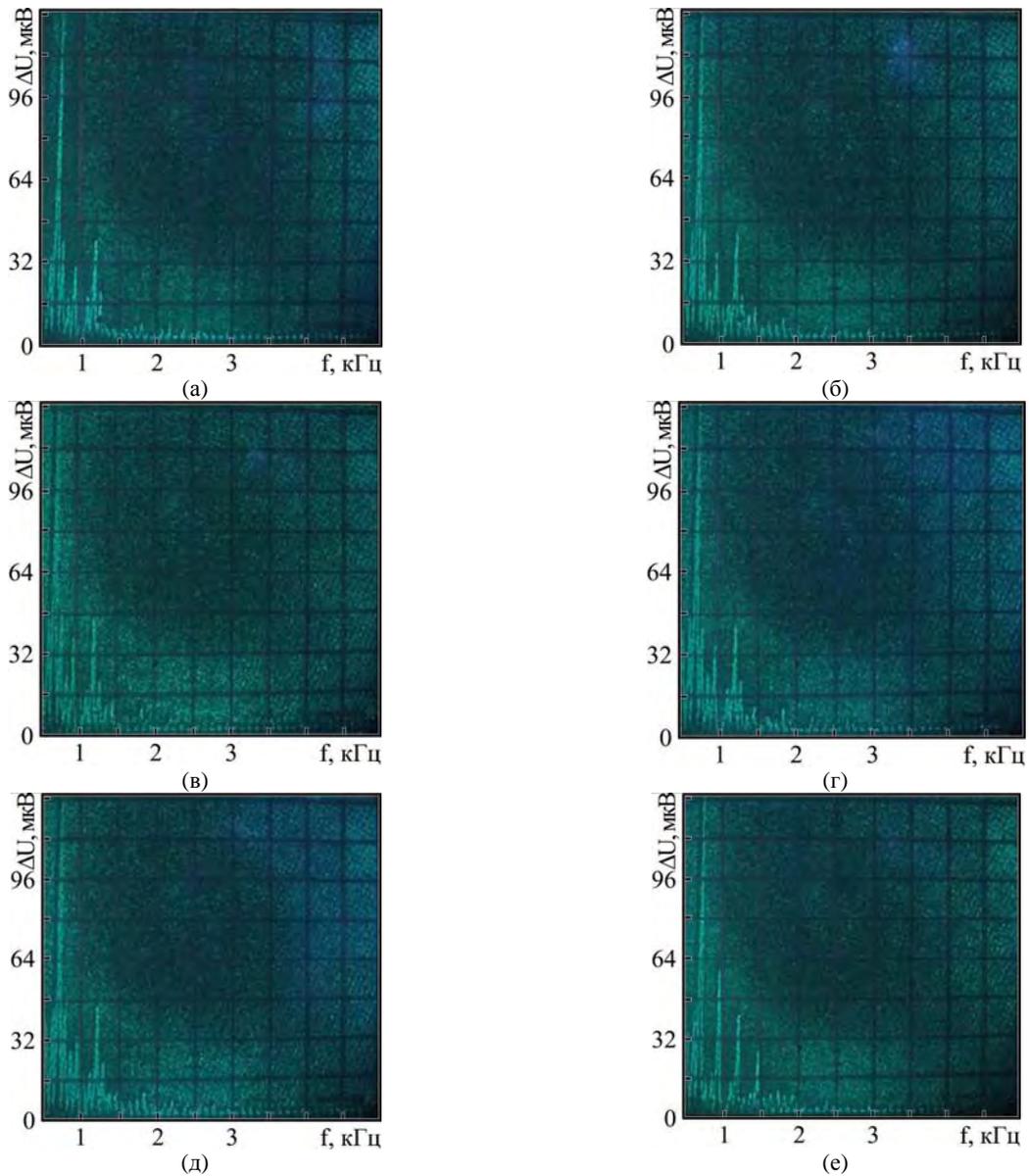


Рис. 6. Спектры переменных составляющих при осаждении никеля ($I = 100$ мА): (а) – от источника; (б) – с ванной; (в) – с ИЕУ ($L = 2,5$ Гн, $C = 17600$ мкФ); (г) – $L = 5$ Гн, $C = 17600$ мкФ; (д) – $L = 5$ Гн, $C = 35200$ мкФ; (е) – $L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ.

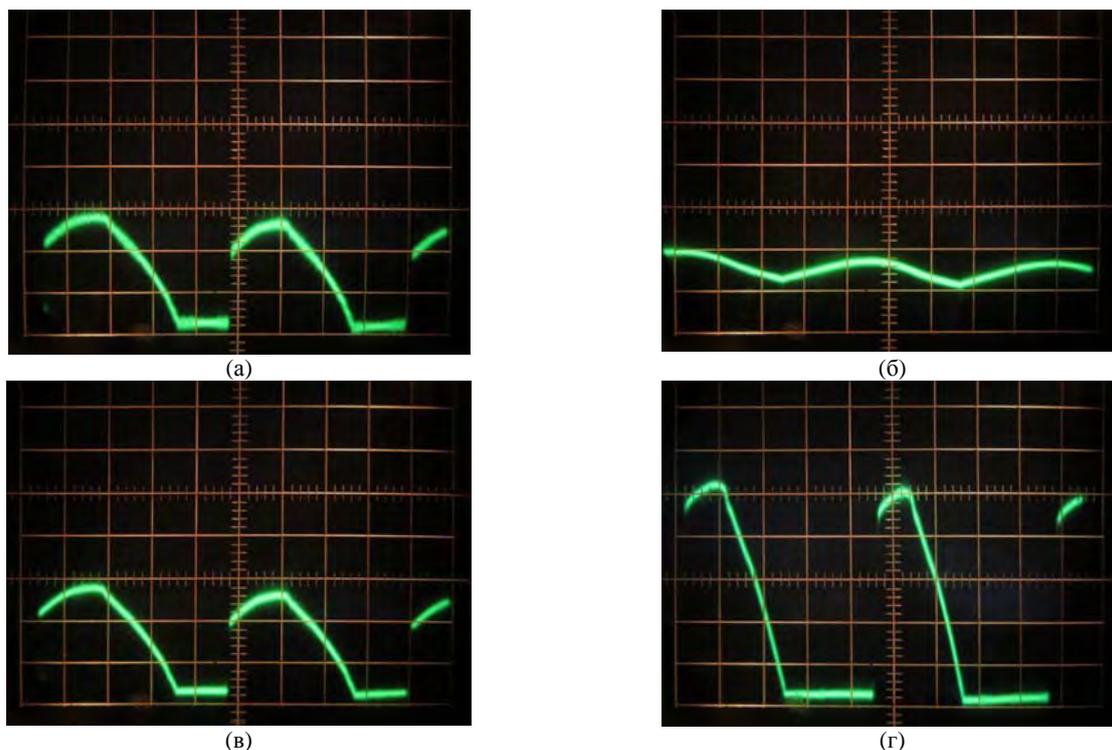


Рис. 7. Форма тока источника ($I = 100$ мА, $X = 2$ мс/ед., $Y = 0,01$ мВ/ед.). (а) – без ИЕУ; (б) – с индуктивностью $L = 5$ Гн; (в) – с ИЕУ: $L = 5$ Гн, $C = 35200$ мкФ; (г) – с емкостью $C = 35200$ мкФ.

Исследования поляризации электрода при осаждении никеля показали, что потенциал катода более отрицательный по сравнению с его значением при использовании трехфазного ИП при тех же условиях осаждения (рис. 8). Самый положительный потенциал катода был установлен при подключении только емкости, состоящей из двух паллет с $C = 16000$ мкФ, каждая соединена параллельно с противоположной полярностью (рис. 8).

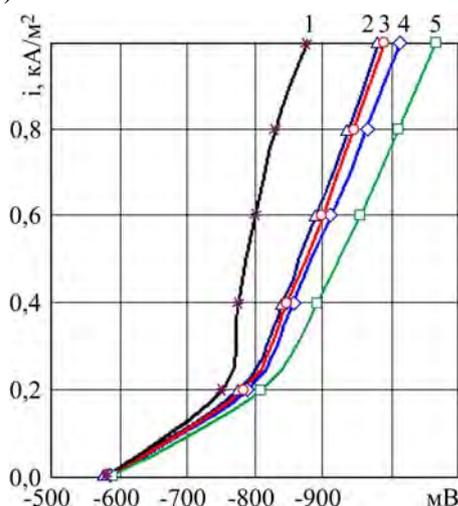


Рис. 8. Влияние условий осаждения никеля на потенциал катода: 1 – $C = 32000$ мкФ (2 паллеты по 16000 мкФ, соединенные параллельно с противоположной полярностью); 2 – $C = 32000$ мкФ; 3 – $L = 5$ Гн, $C = 35200$ мкФ; 4 – без ИЕУ; 5 – $L = 5$ Гн.

Изучением ПС тока установлено, что при осаждении никеля от импульсного источника питания существенно выросли значения составляющих, а их частоты превышали рубеж 50 кГц.

Как и в предыдущих исследованиях, при подключении только индуктивности ПС отсутствуют, а с подключением ИЕУ они превышают соответствующие значения, которые были получены без ИЕУ (рис. 9а–в). При подключении только емкости заметно увеличивались ПС – и по величине, и по частоте. Однако увеличение емкости как при их параллельном, так и при параллельном соединении паллет с противоположной полярностью не приводило к большим изменениям спектров ПС (рис. 9г–е). Незначительное увеличение амплитуд ПС установлено при параллельном соединении конденсаторов.

Морфология роста покрытий, осажденных только от ИП в течение двух часов при плотности тока $L_k = 0,2$ кА/м² при подключении индуктивности и ИЕУ, практически не отличается (рис. 10а–в). При подключении только емкости, составленной из двух паллет с $C = 46000$ мкФ каждая и соединенных параллельно с противоположной полярностью, было замечено уменьшение кристаллов (до 1 мкм) на поверхности образца, которые, срастаясь, образовывали более крупные агрегаты (рис. 10г). Применение емкости $C = 32000$ мкФ, а также состоящей из двух паллет с $C = 16000$ мкФ каждая и соединенных между собой параллельно с противоположной полярностью, приводило к изменению морфологии роста покрытий (рис. 10д–з). В этом случае более дисперсные покрытия были замечены при параллельном соединении паллет с противоположной полярностью (рис. 10д,е), что свидетельствует о заметном влиянии подключения емкости на этой стадии осаждения никеля.

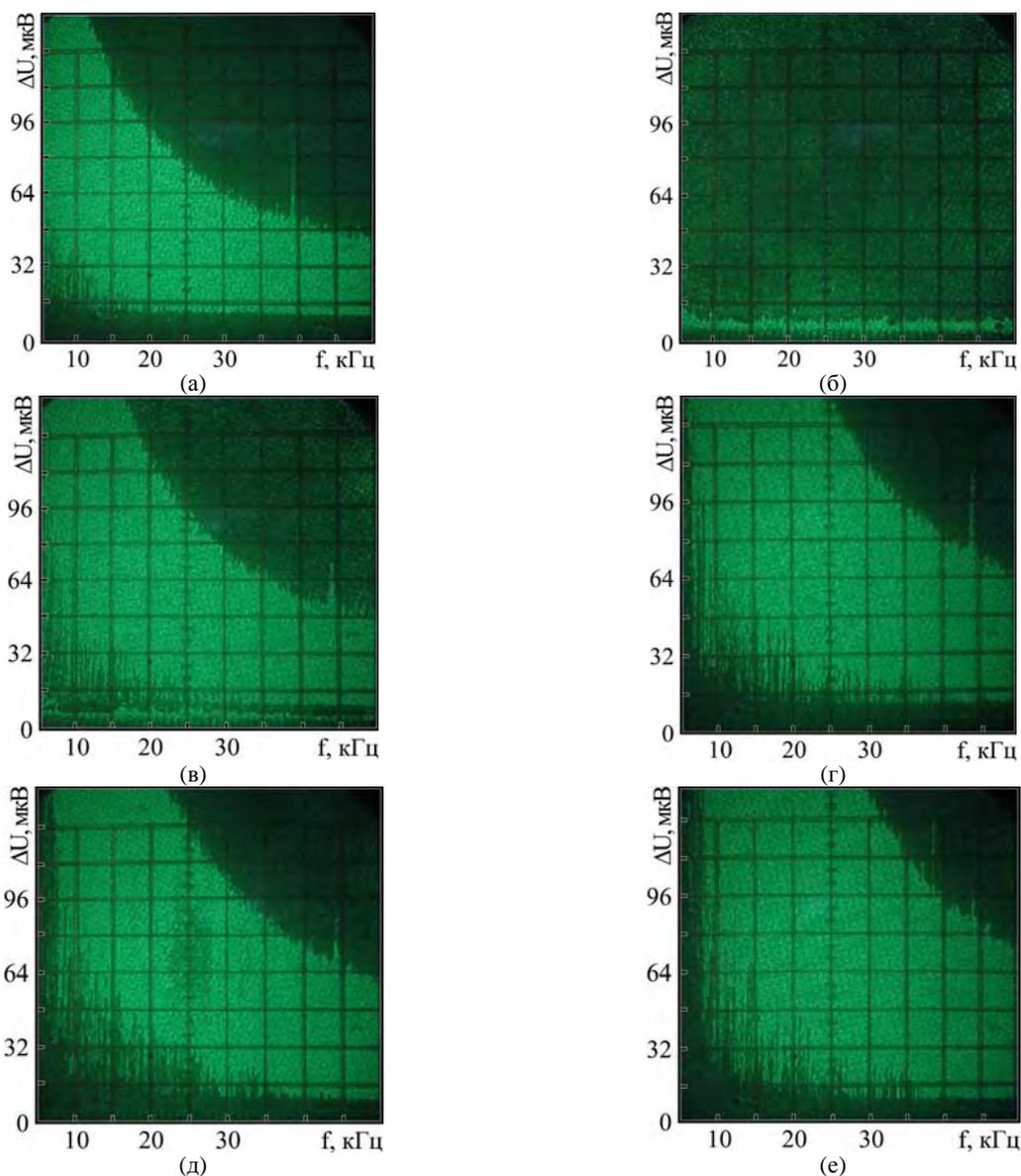


Рис. 9. Спектры переменных составляющих тока при осаждении никеля ($I = 100$ мА): (а) – без ИЕУ; (б) – $L = 5$ Гн; (в) – $L = 5$ Гн, $C = 35200$ мкФ; (г) – $C = 92000$ мкФ (2 паллеты по 46000 мкФ, соединенные параллельно с противоположной полярностью); (д) – $C = 32000$ мкФ (2 паллеты по 16000 мкФ, соединенные параллельно с противоположной полярностью); (е) – $C = 32000$ мкФ.

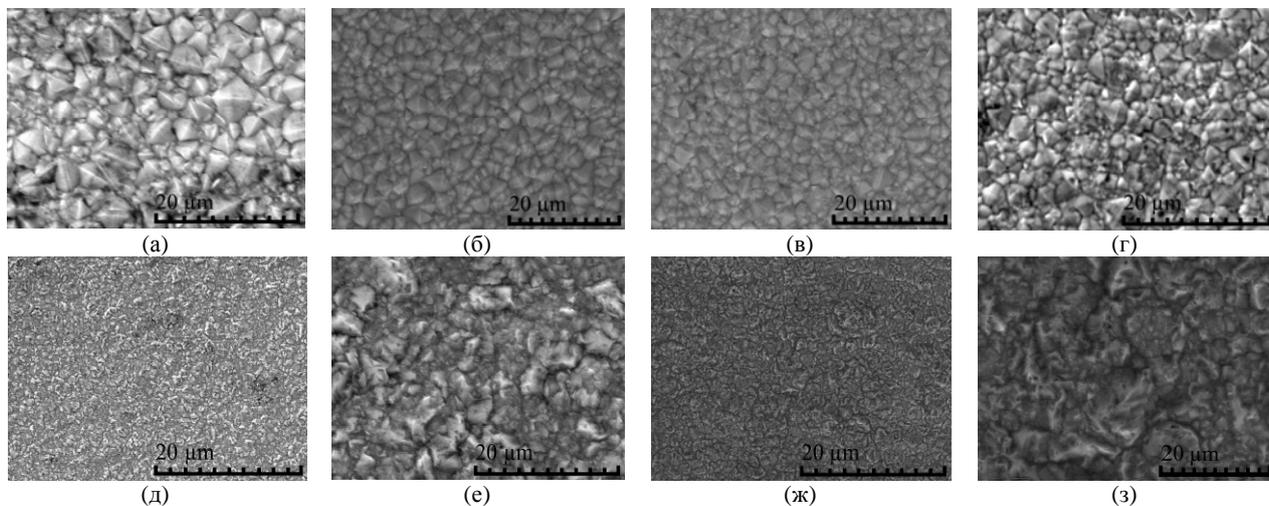


Рис. 10. Морфология роста покрытий никеля ($i_k = 0,2$ кА/м²): (а) – без ИЕУ; (б) – $L = 5$ Гн; (в) – $L = 5$ Гн, $C = 35200$ мкФ; (г) – $C = 92000$ мкФ (2 паллеты по 46000 мкФ, соединенные параллельно с противоположной полярностью); (д), (е) – $C = 32000$ мкФ (2 паллеты по 16000 мкФ, соединенные параллельно с противоположной полярностью); (ж), (з) – $C = 32000$ мкФ.

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение импульсного источника питания и подключение ИЕУ, а также только L или только C позволяют изменять поляризацию катода для выбранных условий эксперимента в пределах (-876 – -1068) мВ при $i_k = 1,0$ кА/м², который включает значение потенциалов катода, полученных при использовании одно-, трех- и шестифазных источников питания. Возможно, данный предел может быть расширен в случае варьирования частотой импульсов тока и величиной паузы. Такое влияние вышеуказанных условий электролиза, видимо, связано с электрогидродинамическим воздействием на процесс осаждения [4, 6–8].

ВЫВОДЫ

Эти исследования показали, что с уменьшением пульсаций в гальванической цепи параметры ИЕУ оказывают меньшее влияние на потенциал катода и спектр ПС тока при выбранных условиях эксперимента, так как при больших токах ПС увеличиваются и ИЕУ оказывают существенное влияние. Об этом свидетельствуют результаты опытов, полученных при осаждении покрытий меди от шестифазного источника питания при плотности тока 0,4 кА/м², где было показано, что в отличие от покрытия, осажденного от трехфазного ИП, у которого имело место увеличение агрегатов, в нашем случае они заметно уменьшились [4].

Выполненные исследования демонстрируют целесообразность применения новой схемы – подключения последовательно к ИП емкостей, величина, схемы и соединения которых оказывают существенное влияние на процесс осаждения и структуру гальванических никелевых покрытий.

Исследования профинансированы по гранту в рамках программы сотрудничества «БРФФИ-АНМ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Шлугер М.А. *Гальванические покрытия в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1985. Т.1, 240 с.
2. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем. *Электрохимия*. 1975, **10**(1), 3–24.
3. Features of How the Parameters of an Induction-Capacitance Device Affects the Nickel Plating Process Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivashku S.Kh., Mazur V.A., Pushkashu B. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2007, **43**(5), 307–311.
4. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivashku S.Kh. On the Effect of the Parameters of an Induction-Capacitance Device Upon the Process of Electroplates Deposition. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(3), 189–193.
5. Ваграмян А.Т., Жемагорцяц М. Электроосаждение металлов и его ингибирующая адсорбция. М.: Металлургия, 1969. 197 с.
6. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic Field Effects on Microstructural Variation of Electrodeposited Cobalt Film. *J Solide State Electrochem*. 2007, (11), 737–743.
7. Coey J.M.D., Ghen F.M.F., Dunne P., Murry S.M. The Magnetic Concentration Gradient Force – is it Real. *J Solid State Electrochem*. 2007, (11), 711–717.
8. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. *Электромагнитные явления в природных водах*. Ленинград: Гидрометеоздат, 1984. 151 с.

Поступила 09.01.14

После доработки 03.04.14

Summary

The influence of the type of the power source and parameters of the inductance-capacitance device (inductance and capacitance) on the kinetics of the nickel deposition spectrum of the current component variables and on the morphology of coatings has been studied. It has been demonstrated that the type of the power source and the condition of the device adjustment have significant influence on the process of nickel deposition and the coatings structure.

Keywords: inductance-capacitance device, spectrum of current component variables, power source, morphology.