

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДЬ–НИКЕЛЬ ИЗ СУЛЬФОСАЛИЦИЛАТНО-АММИАЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Н.В. Севостьянов

ФГУП “ВИАМ”, Москва, Российская Федерация
e-mail: kolia-phone@mail.ru

Рассмотрены физико-механические свойства покрытия медно-никелевыми сплавами, такие как шероховатость, твердость, переходное электросопротивление, коррозионная стойкость. На основе анализа физико-механических свойств сделаны выводы о практической пригодности покрытий медно-никелевыми сплавами из сульфосалицилатно-аммиачного электролита.

Ключевые слова: сплав, медь–никель, электроосаждение, состав сплава, шероховатость, твердость, переходное электросопротивление, коррозионная стойкость.

ELECTRODEPOSITION AND PHYSICAL MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER-NICKEL ALLOYS FROM SULFOSALICYLATE-AMMONIAC ELECTROLYTE

N.V. Sevostyanov

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russian Federation
e-mail: kolia-phone@mail.ru

The article analyzes such physical and mechanical properties of the copper-nickel alloy coating as roughness, hardness, transient electrical resistivity, corrosion resistance. Based on the analysis of these physical and mechanical properties, the authors make some conclusions about applicability of the copper-nickel alloy coatings from the sulfosalicylate-ammonia electrolyte.

Keywords: alloy, copper–nickel, electrodeposition, alloy composition, roughness, hardness, transient electrical resistivity, corrosion resistance.

Из гальванических покрытий в промышленности наиболее широко применяются покрытия чистыми металлами. Однако такие покрытия имеют ряд ограничений, связанных с металлами, осаждаемыми из водных растворов, и их свойствами. Расширить защитные и функциональные свойства гальванических покрытий можно за счет осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) или сплавов.

Доля гальванических покрытий сплавами сравнительно ниже по сравнению с покрытиями чистыми металлами, хотя в таких областях, как радиоэлектроника, покрытия сплавами присутствуют повсеместно и с каждым годом их доля растет. Применяются они при электроосаждении драгоценных металлов в целях сокращения расхода редких металлов и из-за необходимости определенных эксплуатационных свойств осаждаемого сплава, которыми не обладают чистые металлы (магнитные свойства, возможность пайки).

Как известно, металлические сплавы и покрытия из них в зависимости от состава имеют разные физико-механические и эксплуатационные свойства. Таким образом, варьируя составом осаждаемого сплава, можно получать металлические покрытия с различными физико-механическими свойствами и назначениями [1].

Медно-никелевые сплавы [2–3] в зависимости от состава обладают широким кругом свойств благодаря тому, что элементы сплава имеют разные физико-химические свойства (твердость, пластичность, электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость). Гальванические покрытия сплавами медь–никель применяются как декоративные для изготовления фурнитуры, для коррозионной защиты во влажной среде и как специальные, с особыми магнитными свойствами [4–6]. Также они находят применение для покрытия слаботочных электрических контактов [7–10].

В настоящее время известно не так много электролитов, из которых возможно получить покрытия сплавом медь–никель, например, цианидные [11], цитратные [12, 13], сульфатные [14], сульфат-оксалатные [15] и пирофосфатные [16].

Свойства покрытий и область их применения зависят от состава электролита, из которого они получены. Целесообразность применения определенного вида покрытия сопряжена и с практической стороной эксплуатации электролита (устойчивость, простота корректировки, доступность и стоимость реактивов).

Существующие электролиты не позволяют широко применять покрытия гальваническими сплавами медь–никель из-за их сложности приготовления, нестабильности при работе и необходимости точной корректировки [17, 18].

Для осаждения гальванических покрытий сплавами медь–никель предлагается использовать сульфосалицилатно-аммиачный электролит, отличающийся стабильностью при работе, простотой корректировки, высокой производительностью с высоким выходом по току.

Далее приведены физико-механические свойства гальванических покрытий сплавом медь–никель из сульфосалицилатно-аммиачного электролита, такие как шероховатость, твердость, переходное электросопротивление и коррозионная стойкость.

Методика эксперимента. Электроосаждение покрытий выполняли на медную фольгу марки М0 с шероховатостью после подготовки поверхности травлением $Ra = 0,25$ мкм.

Покрытия для исследования зависимостей физико-механических свойств от состава гальванического сплава осаждали из электролита, содержащего 10 г/л $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ при температуре электролита 50 °С. Изменение состава сплава достигалось изменением катодной плотности тока.

Внешний вид покрытий оценивался невооруженным глазом и с помощью стереоскопического микроскопа МБС-9.

Состав гальванически осажденного сплава Cu–Ni определяли по концентрациям солей меди и никеля в водном растворе, полученным в результате стравливания покрытия. Расчет концентраций солей меди и никеля проводили из спектрофотометрических показаний поглощения методом Фирордта. Спектрофотометрический анализ водного раствора солей меди и никеля проводили на спектрофотометре КФК-3.

Шероховатость покрытий измеряли по критерию *Ra* на профилометре Модель-283, построение профилограммы выполняли на профилографе-профилометре Модель-201, оснащенный пишущим прибором.

Микротвердость покрытий сплавом медь–никель измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. В целях устранения влияния основы на результат, микротвердость измеряли на покрытиях толщиной не менее 20 мкм (ГОСТ 9450–76).

Переходное электросопротивление измеряли с помощью измерительного прибора ИУС-4, оснащенного сферическим позолоченным контактом с диаметром сферического закругления 1,5 мм. Во время измерения переходного сопротивления на контактную пару нагрузка подавалась плавно от 0,1 до 2 Н.

Защитные свойства и коррозионную стойкость покрытий сплавом медь–никель оценивали по результатам климатических испытаний в камере влаги ТХ-500. Испытания в камере влаги проводили при относительной влажности 95...98 % и температуре $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Закономерности электроосаждения сплава медь–никель. Исследовано влияние основных параметров электролиза (состав, температура и рН электролита и катодная плотность тока) на состав осаждаемого сплава медь–никель и качество внешнего вида покрытия.

Установлено, что с увеличением катодной плотности тока доля меди в сплаве закономерно уменьшается, это связано с большим смещением потенциала медного электрода в сторону отрицательных значений по сравнению со смещением потенциала никелевого электрода в рабочем диапазоне плотностей тока в сульфосалицилатно-аммиачном электролите. Таким образом, при увеличении катодной плотности тока увеличивается доля тока, идущая на разряд ионов никеля, что приводит к изменению состава сплава.

Изменение концентрации ионов меди в электролите от 7 до 20 г/л ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) при концентрации никеля 50 г/л ($\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) и температуре электролита 50°C приводит к росту доли меди в сплаве на всем интервале плотностей тока. Увеличение концентрации ионов меди в электролите, также ведет к росту выхода по току.

Изменение концентрации ионов никеля в электролите незначительно влияет на состав катодных осадков.

Состав сплавов, выход по току и внешний вид покрытий зависят от температуры электролита. Увеличение температуры электролита приводит к увеличению содержания меди в сплаве и увеличению выхода по току. Блестящие глянцевые покрытия осаждаются в интервале температур 40...55 °С.

Состав сплавов незначительно зависит от рН электролита в рабочем диапазоне. Увеличение рН электролита свыше 7,5 приводит к незначительному уменьшению выхода по току, что может быть обусловлено образованием более прочных комплексных соединений меди и никеля. Блестящие покрытия сплавом осаждаются при 6,5...7,5 рН.

При изменении режимов осаждения изменяется состав осаждаемого сплава, следовательно, и свойства получаемых покрытий. Таким образом, изменяя режим осаждения возможно получение покрытий с различными физико-механическими свойствами.

В результате того, что на состав сплава практически не влияет рН электролита и слабо влияет концентрация ионов никеля в электролите, факторное пространство сокращается до трех наиболее значащих факторов: катодная плотность тока, концентрация ионов меди в электролите и температура электролита.

По полученным экспериментальным данным закономерности состава осаждаемого гальванического сплава построена графическая плоскость (рис. 1).

Эксплуатационные свойства гальванического покрытия сплавом медь–никель. Эксплуатационные характеристики гальванических покрытий определяются рядом основных физико-механических свойств, таких как коррозионная стойкость, износостойкость, твердость, внешний вид, внутренние напряжения, и переходным электропротивлением.

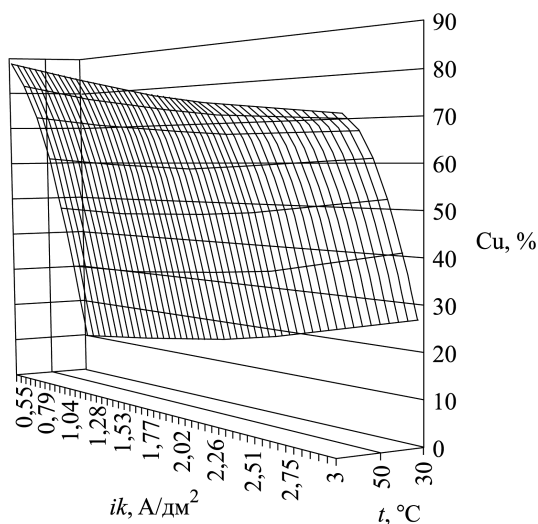


Рис. 1. Плоскость зависимости содержания меди в сплаве

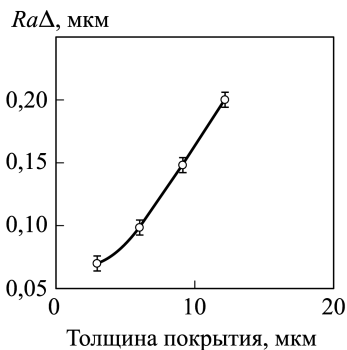


Рис. 2. Шероховатость покрытия сплавом медь–никель от толщины

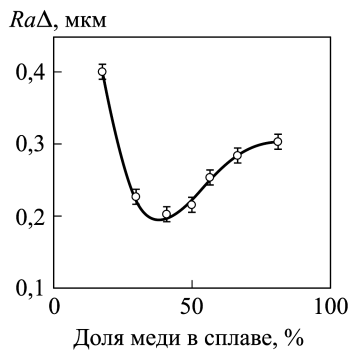


Рис. 3. Шероховатость покрытия сплавом медь–никель от состава

Изменение среднеквадратического отклонения ΔRa профиля поверхности покрытия сплавом медь–никель зависит как от толщины (рис. 2), так и от состава покрытия (рис. 3). С увеличением толщины покрытия шероховатость практически линейно возрастает, что связано с накоплением дефектов в покрытии, однако поверхность, несмотря на увеличение шероховатости, сохраняет высокий блеск. Такое поведение характерно для покрытий состава 25... 60% Cu. В этом диапазоне составов покрытий прослеживается минимум шероховатости рельефа (см. рис. 3). По-видимому, при электроосаждении покрытий состава 25... 60% Cu создаются наиболее благоприятные условия микрораспределения тока и металла для формирования качественных осадков. При толщине покрытия более 20 мкм шероховатость становится заметной невооруженным глазом, однако покрытие сохраняет блеск.

Измеряя значения микротвердости на микротвердомере ПМТ-3, выявили нелинейную зависимость, аналогичную литейному сплаву, от состава сплава (рис. 4). Твердость гальванического никеля до 40% больше, чем у металлургического сплава, а пик смещен в сторону никеля.

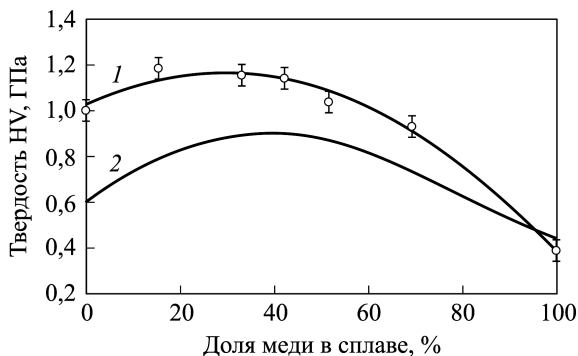


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытия сплавом Cu–Ni от состава:
 1 — гальванический сплав медь–никель; 2 — металлургический сплав медь–никель

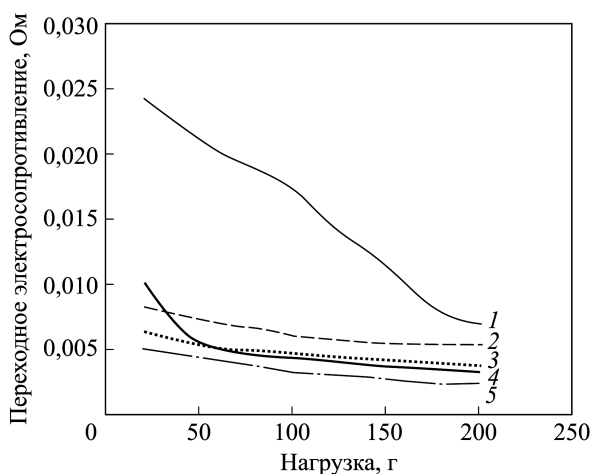


Рис. 5. Зависимость переходного электросопротивления покрытия сплавом Cu-Ni от нагрузки:

1 – Ni; 2 – Au; 3 – Cu-Ni (60% Cu); 4 – Cu-Ni (45% Cu); 5 – Cu

Микротвердость HV электроосажденных покрытий изменяется от 0,36 ГПа для чистой меди до 1 ГПа для чистого никеля. Максимум микротвердости соответствует сплаву состава Ni – 70 масс. % и превосходит на 15 % микротвердость чистого никеля.

Сплавы медь-никель имеют низкие и стабильные во времени значения переходного электросопротивления. Пленка продуктов коррозии на поверхности сплава имеет более низкое электросопротивление по сравнению с пленками никеля и меди.

Переходное электросопротивление покрытий сплавами Cu-Ni находится в диапазоне 8...34 мОм, зависящее от нагрузки на контакт и состава сплава (рис. 5). Как показали испытания в камере влаги (рис. 6), переходное электросопротивление сплавов медь-никель на основе меди и на основе никеля изменяется менее значительно по сравнению с медью и никелем. Стабильность низкого переходного электросопротивления сплава медь-никель объясняется повышенной коррозионной стойкостью и низким электросопротивлением продуктов коррозии.

Для оценки коррозионной устойчивости гальванических покрытий сплавом медь-никель, полученных из сульфосалицилатно-аммиачного

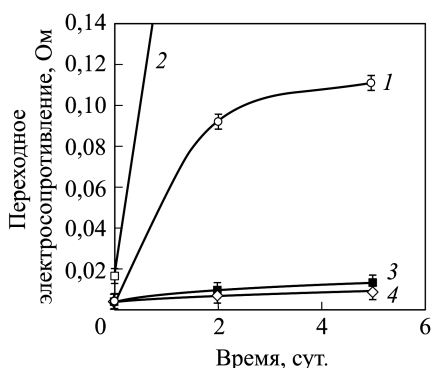


Рис. 6. Изменение переходного электросопротивление меди и сплава медь-никель от продолжительности испытания в камере влаги:

1 – медь; 2 – никель; 3 – сплав медь-никель (60% Cu); 4 – сплав медь-никель (45% Cu)

электролита, были проведены климатические испытания по ГОСТ 9.308–85 в климатической камере влажности.

Коррозионные испытания показали, что гальванические покрытия сплавом медь–никель оцениваются в четыре бала (ГОСТ 5272–68). Основные изменения внешнего вида произошли в первые пять суток, в ходе дальнейших испытаний заметных изменений не наблюдалось. В итоге, на покрытиях после 56 суток испытаний выявились потускнения поверхности с частичной потерей блеска и появлением цветов “побежалости”.

Заключение. Предлагаемый сульфосалицилатно-аммиачный электролит пригоден для электроосаждения функциональных гальванических покрытий сплавами Cu–Ni. Сульфосалицилатно-аммиачный электролит имеет ряд преимуществ. По сравнению с применяемым пирофосфатным электролитом, отличающимся нестабильностью и низкой производительностью (до $0,5 \text{ A/дм}^2$), что осложняет его эксплуатационные качества и снижает качество покрытий за счет включений гидроокисей никеля в осадок, сульфосалицилатно-аммиачный электролит стабилен в широких диапазонах pH и концентраций и имеет высокую скорость осаждения покрытия до 3 A/дм^2 с высоким выходом по току. Известный цитратный электролит, применяемый в лабораторной практике, имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его широкое применение: низкую производительность (до $0,5 \text{ A/дм}^2$), сложность получения толстых (более 5 мкм) качественных осадков, низкие концентрации солей в электролите, низкий выход по току [18].

Представленные результаты физико-механических свойств гальванических покрытий медно-никелевых сплавов из сульфосалицилатно-аммиачного электролита позволяют сделать вывод о широком потенциале областей применения. благородный желтоватый оттенок медно-никелевых покрытий возможно использовать для декоративной отделки фурнитуры. Сплавы медь–никель устойчивы против влажной и морской коррозии в зависимости от состава. Низкое переходное электросопротивление востребовано в электронном приборостроении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ohno I.* Electroless deposition of alloys // *Modern Electroplating*, 5th Edition. 2010. P. 499–506.
2. *Бовчар М.А.* Справочник по машиностроительным материалам. В 4 т. Т. 2. Цветные металлы и их сплавы. М.: Машгиз, 1959. 640 с.
3. *Hanwei Hey and Shouya Jia.* Direct Electrodeposition of Cu–Ni–W Alloys for the Liners for Shaped Charges // *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 5. P. 429–432.
4. *Смирягин А.П.* Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургиздат, 1974. 559 с.
5. *Вячеславов П.М.* Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.

6. *Nanocrystalline Electroplated Cu–Ni: Metallic Thin Films with Enhanced Mechanical Properties and Tunable Magnetic Behavior* / Eva Pellicer, Aida Varea, Salvador Pané, Bradley J. Nelson, Enric Menéndez, Marta Estrader, Santiago Surinach, Maria Dolors Baró, Josep Nogués and Jordi Sort // *Journal of Advanced functional materials*. 2010. Vol. 20. P. 983–991.
7. Ясевич В.И., Карabanов С.М., Локитанова О.Г., Шишкина Л.В. Исследование электроосаждения медно-никелевого покрытия на контакт-детали герконов // Вестник РГРТУ. 2008. № 3. С. 89–92.
8. Шишкина Л.В., Карabanов С.М., Локитанова О.Г. Электролитические покрытия контактных систем с применением барьерных слоев на основе сплавов медь–никель, кобальт–вольфрам и никель–молибден // Вестник РГРТУ. 2009. № 3 (29). С. 53–57.
9. *Hineline H.D., Cooley W.B. Electrodeposition of Copper–Nickel Alloys* // *Transactions of the American Electrochemical Society*. 1925. Vol. 48. No. 48. P. 61–63.
10. Шишкина Л.В., Локитанова О.Г. Электролитические покрытия, используемые в магнитоуправляемых контактах (герконах). Теория и практика современных электрохимических производств // Сб. тезисов докладов. СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2010. Т. II. С. 55–57.
11. *Priscott B.H. Electrodeposition of Copper–Nickel Alloys from Citrate Solutions* // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1959. Vol. 36. P. 1958–1961.
12. *Bradley P., Roy S., Landolt D. Pulse-Plating of Copper–Nickel Alloys from a Sulfamate Solution* // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1996. Vol. 92. P. 4015–4019.
13. *Electroplating process*: pat. 1750092 US; publ. 1930.
14. *Pannikar S.K., Char T.L. Electrodeposition of Nickel Alloys from the Pyrophosphate Bath* // *Journal of the Electrochemical Society*. 1959. Vol. 106. No. 6. P. 494–499.
15. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
16. Мельников П.С. Справочник по гальваническим покрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.
17. *Chassaing E., Vu Quang K. Mechanism of Copper–Nickel alloy electrodeposition* // *J. of applied electrochemistry*. 1987. Vol. 17. P. 1267–1280.
18. *Rode S., Henninot C., Matlosz M. Complexation Chemistry in Nickel and Copper–Nickel Alloy Plating from Citrate Baths* // *J. of The Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152 (4). P. 248–254.

REFERENCES

- [1] Ohno I. Electroless deposition of alloys. *Modern Electroplating*, 5th Edition. 2010, pp. 499–506.
- [2] Bovchar M.A. *Spravochnik po mashinostroitel'nyh materialam*. V 4 t. T. 2. Tsvetnye metally i ikh splavy [Handbook of Engineering Materials. In 4 Books. Book 2. Non-Ferrous Metals and Their Alloys]. Moscow, Mashgiz Publ., 1959. 640 p.
- [3] Hanwei Hey and Shouya Jia. Direct Electrodeposition of Cu–Ni–W Alloys for the Liners for Shaped Charges. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, vol. 26, no. 5, pp. 429–432.
- [4] Smiryagin A.P. *Promyshlennye tsvetnye metally i splavy* [Industrial Non-Ferrous Metals and Alloys]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1974. 559 p.
- [5] Vyacheslavov P.M. *Elektroliticheskoe osazhdenie spлавov* [The Electrolytic Precipitation of Alloys]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1986. 112 p.
- [6] Pellicer E., Varea A., Pane' S., Nelson B.J., Mene'ndez E., Estrader M., Surinach S., Baro' M.D., Nogue's J., Sort J. Nanocrystalline Electroplated Cu–Ni: Metallic Thin Films with Enhanced Mechanical Properties and Tunable Magnetic Behavior. *J. of Advanced functional materials*, 2010, vol. 20, pp. 983–991.

- [7] Yasevich V.I., Karabanov S.M., Lokshtanova O.G., Shishkina L.V. The Study of Copper-Nickel Coating Electrodeposition on the Reed Switch Contact Details. *Vestn. RGRTU* [Bull. of the Ryazan State Radioengineering University], 2008, no. 3, pp. 89–92 (in Russ.).
- [8] Shishkina L.V., Karabanov S.M., Lokshtanova O.G. Electrolytic Coating for the Contact Systems Using Barrier Layers Based on Copper-Nickel, Cobalt-Tungsten and Nickel-Molybdenum Alloys. *Vestn. RGRTU* [Bull. of the Ryazan State Radioengineering University], 2009, no. 3 (29), pp. 53–57 (in Russ.).
- [9] Hinline H.D., Cooley W.B. Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys. *Transactions of the American Electrochemical Society*, 1925, vol. 48, no. 48, pp. 61–63.
- [10] Shishkina L.V., Lokshtanova O.G. Electrolytic Coatings Used in Magnetically Operated Sealed Switches (Reed Switches). Theory and Practice of Modern Electrochemical Industry. Abstracts. St. Petersburg, 2010, vol. II, pp. 55–57 (in Russ.).
- [11] Priscott B.H. Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys from Citrate Solutions. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1959, vol. 36, pp. 1958–1961.
- [12] Bradley P., Roy S., Landolt D. Pulse-Plating of Copper-Nickel Alloys from a Sulfamate Solution. *J. of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, vol. 92, pp. 4015–4019.
- [13] Electroplating process: pat. 1750092 US, publ. 1930.
- [14] Pannikar S.K., Char T.L. Electrodeposition of Nickel Alloys from the Pyrophosphate Bath. *J. of the Electrochemical Society*, 1959, vol. 106, no. 6, pp. 494–499.
- [15] Gamburg Yu.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical Crystallization of Metals and Alloys]. Moscow, Yanus-K Publ., 1997. 384 p.
- [16] Mel'nikov P.S. *Spravochnik po gal'vanicheskim pokrytiyam v mashinostroenii* [Handbook of Galvanic Coatings in Mechanical Engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979. 296 p.
- [17] Chassaing E., Vu Quang K. Mechanism of copper-nickel alloy electrodeposition. *J. of applied electrochemistry*, 1987, vol. 17, pp. 1267–1280.
- [18] Rode S., Henninot C., Matlosz M. Complexation Chemistry in Nickel and Copper-Nickel Alloy Plating from Citrate Baths. *J. of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152 (4), pp. 248–254.

Статья поступила в редакцию 18.08.2014

Севостьянов Николай Владимирович — и.о. научного сотрудника Всероссийского института авиационных материалов (ВИАМ).

ФГУП “ВИАМ”, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.

Sevostyanov N.V. — acting research engineer, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials.

All-Russian Scientific Research Institute for Aviation Materials (VIAM), ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russian Federation.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Севостьянов Н.В. Электроосаждение и физико-механические свойства сплавов медь–никель из сульфосалицилатно-аммиачного электролита // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2015. № 6. С. 112–120.

Please cite this article in English as:

Sevostyanov N.V. Electrodeposition and physical mechanical properties of copper-nickel alloys from sulfosalicylate-ammoniac electrolyte. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Mashinost.* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng.], 2015, no. 6, pp. 112–120.