УДК 621.357.7

ПРОТОНИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС бис-ГЛИЦИН НИКЕЛЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРЕКУРСОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ФОСФОР

© 2021 г. Е. Г. Винокуров^{*a*, *b*, *, **, С. Н. Гридчин^{*c*}, Г. М. Мухаметова^{*a*}, В. Д. Скопинцев^{*d*}, Т. Ф. Бурухина^{*a*}}

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия ^cИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия ^dМосковский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, Москва, Россия

> *e-mail: vin-62@mail.ru **e-mail: vin@muctr.ru Поступила в редакцию 18.01.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

С использованием алгоритма Бринкли проведены расчеты ионных равновесий в системе NiSO₄– H_2 Suc–HGly для оценки истинного состава глицинатно-сукцинатного раствора химического никелирования. Показано, что в слабокислых растворах преобладает протонированный *бис*-глицинатный комплексный катион, который служит прекурсором при химического осаждении никель-фосфорных покрытий. Стабилизацию pH раствора в слабокислой среде обеспечивают сукцинат-ионы и протонированные глицинатные комплексы никеля. В щелочных растворах преобладают *бис-* и *трис*-глицинатные комплексы никеля. Выдвинутые предположения о роли компонентов раствора химического никелирования подтверждены экспериментальными данными по влиянию концентраций кислот и pH на скорость осаждения покрытия и поддержание оптимальной кислотности реакционной зоны. Определен оптимальный состав раствора химического никелирования (моль/л): сульфат никеля – 0.12, гипофосфит натрия – 0.36, аминоуксусная кислота – 0.2–0.3; янтарная кислота – 0.2–0.4, ацетат свинца – 10⁻⁵ При pH 4.8–6.8 и температуре 70–95°С и удельной площади загрузки 1 дм²/л получены качестве никель-фосфорные покрытия стабильного состава, которые можно использовать в качестве защитно-упрочняющих, осаждающихся со скоростью до 38–40 мкм/ч.

Ключевые слова: бис-глицин никеля, глицин, комплексные соединения, прекурсор, никель—фосфор, протонирование, раствор, сплав, химическое никелирование, янтарная кислота **DOI:** 10.31857/S0040357121040163

введение

Среди декоративных, антикоррозионных и функциональных покрытий большое распространение приобрели сплавы никель—фосфор, получаемые методом автокаталитического осаждения [1—7]. Важным достоинством химического способа нанесения металлических покрытий является равномерность толщины и состава покрытий по поверхности сложнопрофилированных изделий.

Растворы для химического нанесения металлических покрытий содержат соли металлов, восстановитель (гипофосфит), лиганд, стабилизатор и буферную добавку. Применение лигандов вызвано необходимостью предупреждения реакции в объеме раствора, приводящей к его разложению. В качестве лигандов для ионов никеля применяют цитраты, лактаты, пирофосфаты, сукцинаты, пропионаты, глицинаты и многие др. [8–13].

Большинство используемых в настоящее время растворов для химического осаждения сплава Ni–P в качестве лиганда и буферирующей системы содержат цитрат-ионы [7] или глицин [14]; последний может также использоваться в растворе на основе цитратов никеля для поддержания рН раствора [15]. Известны растворы на основе глицинатных комплексов никеля, в которых для стабилизации pH используют дикарбоновые кислоты – малоновую [16–18], адипиновую [19]. Для осаждения сплава Ni–P одновременное применение глицина и янтарной кислоты в литературе не обнаружено, несмотря на то, что янтарная кислота совместно с другими лигандами используется в этом процессе как буферная добавка [20]. На примере аналогичных комплексов кобальта показано положительное влияние янтарной кислоты на процесс осаждения покрытий [21]. Таким образом, комбинация глицина (NH₂CH₂COOH, **HGly**) и янтарной кислоты ((CH₂)₂(COOH)₂, **H₂Succ**) представляется перспективной для создания высокоэффективных растворов химического никелирования.

Несмотря на то, что в литературе подробно описано влияние различных лигандов на скорость осаждения, качество или состав покрытий [11, 13, 22], подбор лигандов в большинстве случаев проводится опытным путем. Обоснование выбора лигандов, особенно при наличии нескольких, затруднено в связи с тем, что в различных условиях, прежде всего при различной кислотности среды, в растворе существуют различные комплексные соединения металлов.

На ряде примеров выявлена значительная роль комплексных соединений [23–25], в том числе гидроксокомплексов [26], в процессе формирования покрытий и предложены модели выбора лигандов при разработке новых составов растворов для нанесения покрытий сплавами и многовалентными металлами [27–30], в том числе для химического никелирования [31, 32].

Для развития новых технологий, необходимо проведение фундаментальных исследований, связанных с получением, исследованием строения, свойств и реакционной способности химических соединений – молекулярных и ионных предшественников (прекурсоров) получаемого материала. Важной задачей представляется теоретическое обоснование состава раствора на основе моделирования его равновесного состава, что позволяет выбрать лиганд и буферную систему для осаждения покрытий Ni-P. Для решения этой задачи полезно использовать алгоритм Бринкли [33]. Рассмотрение равновесного состава раствора актуально в связи с тем, что предпринятые ранее попытки расчета ионных равновесий в глицинатных растворах [31, 34, 35] не вполне корректны, поскольку не учитывали все виды частиц, которые могут существовать в системе Ni²⁺-H⁺-Gly⁻, особенно в присутствии дополнительного лиганда.

Цель настоящей работы — моделирование равновесного состава раствора химического никелирования, содержащего глицин и янтарную кислоту, и теоретическое обоснование роли компонентов в процессе формирования покрытий.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты ионных равновесий на основе уравнений материального баланса в системе NiSO₄– H₂Succ–HGly выполнены по алгоритму Бринкли [33], развитому в последующих исследованиях

[36, 37], с использованием программы RRSU [38]. Константы диссоциации янтарной кислоты и константы устойчивости сукцинатов никеля(II) при 25°С и I = 0.1 взяты из работ [39, 40]. Значения lgβ для NiGly⁺, NiGly₂, NiGly³⁻ и pK для H_2Gly^+ , HGly рекомендованы IUPAC [41], lg β для NiHGly²⁺, NiHGly²₂, NiH₂Gly²⁺ приняты по результатам работы [42], значение lgß для Ni(OH)Gly определено авторами [43]. Величины рК гидролиза ионов Ni²⁺ выбраны с учетом рекомендаций [44-46]. Константы устойчивости сульфатных комплексов никеля(II) для I = 0.1 рассчитаны по уравнению Васильева [47] на основании данных [48]. Константа диссоциации HSO₄ взята из работы [49]. Значение константы реакции образования смешанного комплекса NiSuccGly⁻ приведено в работе [50]. Используемые для расчета равнове-

Отсутствие данных для констант равновесия и других термодинамических характеристик большинства реакций при различных температурах не позволило провести расчеты диаграмм распределения комплексов при повышенных температурах. Также надо отметить, что одновременный учет изменения констант равновесия всех реакций с увеличением температуры не должен принципиально влиять на относительный характер распределения комплексов.

сий в системе NiSO₄-H₂Succ-HGly численные

значения констант координационных и протоли-

тических равновесий приведены в табл. 1.

Для подтверждения оценки модели проводили химическое осаждение покрытий сплавом Ni–P при температуре 70°С из растворов следующего состава [17, 18]: сульфат никеля 0.12 М, гипофосфит натрия 0.36 М, ацетат свинца 10^{-5} М, в который добавлялось Х моль/л лигандов, где X – концентрация лиганда, аминоуксусная кислота (HGly) – 0.05–0.4 М; янтарная кислота (H₂Succ) – 0–0.4 М. Для растворов устанавливали значения pH 4.8–6.8 с помощью корректировки раствором NaOH или H₂SO₄. Удельная площадь загрузки составляла 1 дм²/л.

Стальные пластины протирали тканью, смоченной керосином, для удаления следов смазки, затем обезжиривали венской известью, промывали проточной водой, а затем дистиллированной водой и сушили на воздухе. Перед началом эксперимента стальную пластину погружали в раствор H_2SO_4 (10 мас. %) для активирования на 10 с, затем промывали дистиллированной водой.

Скорость осаждения r (мг см⁻² ч⁻¹), учитывая время осаждения t (ч) и площадь покрытия S (см²), рассчитывали по следующей формуле:

$$r = m/At$$
,

•		-					-
Nº	Равновесие	Стехиометрические коэффициенты базисных частицы					19B
		H^+	Ni ²⁺	Succ ^{2–}	Gly ⁻	SO_{4}^{2-}	49,
1	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	-1	0	0	0	0	-13.78
2	$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Ni(OH)^+$	-1	1	0	0	0	-9.40
3	$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + Ni(OH)_2$	-2	1	0	0	0	-18.09
4	$Ni^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + Ni(OH)_3^-$	-3	1	0	0	0	-30.0
5	$\mathrm{Ni}^{2+} + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightleftharpoons 4\mathrm{H}^{+} + \mathrm{Ni}(\mathrm{OH})_{4}^{2-}$	—4	1	0	0	0	-44.0
6	$4\mathrm{Ni}^{2+} + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons 4\mathrm{H}^+ + \mathrm{Ni}_4(\mathrm{OH})_4^{4+}$	-4	4	0	0	0	-28.2
7	$2\mathrm{Ni}^{2+} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{H}^{+} + \mathrm{Ni}_{2}(\mathrm{OH})^{3+}$	-1	2	0	0	0	-10.7
8	$\mathrm{H^{+}+SO_{4}^{2-}\rightleftarrows HSO_{4}^{-}}$	1	0	0	0	1	1.49
9	$Ni^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows NiSO_4$	0	1	0	0	0	1.48
10	$Ni^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons Ni(SO_4)_4^{2-}$	0	2	0	0	0	1.84
11	$\rm H^+ + Succ^{2-} \rightleftarrows HSucc^{-}$	1	0	1	0	0	5.29
12	$2H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons H_2Succ$	2	0	1	0	0	9.29
13	$Ni^{2+} + Succ^{2-} \rightleftarrows NiSucc$	0	1	1	0	0	1.62
14	$Ni^{2+} + H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons NiHSucc^+$	1	1	1	0	0	6.34
15	$H^+ + Gly^- \rightleftarrows HGly$	1	0	0	1	0	9.60
16	$2H^+ + Gly^- \rightleftharpoons H_2Gly^+$	2	0	0	1	0	11.97
17	$Ni^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons NiGly^+$	0	1	0	1	0	5.80
18	$Ni^{2+} + 2Gly^{-} \rightleftharpoons NiGly_{2}$	0	1	0	2	0	10.62
19	$Ni^{2+} + 3Gly^{-} \rightleftharpoons NiGly_{3}^{-}$	0	1	0	3	0	13.97
20	$Ni^{2+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Ni(OH)Gly$	-1	1	0	1	0	-3.70
21	$Ni^{2+} + H^+ + Gly^- \rightleftharpoons NiHGly^{2+}$	1	1	0	1	0	11.35
22	$Ni^{2+} + H^+ + 2Gly^- \rightleftharpoons NiHGly_2^+$	1	1	0	2	0	17.33
23	$Ni^{2+} + 2H^+ + 2Gly^- \rightleftharpoons Ni(HGly)_2^{2+}$	2	1	0	2	0	24.04
24	$Ni^{2+} + Succ^{2-} + Gly^{-} \Rightarrow NiSuccGly^{-}$	0	1	1	1	0	7.17

Таблица 1. Матрица стехиометрических коэффициентов и значения констант равновесий в системе NiSO₄-H₂Succ-HGly при 25° С и I = 0.1

где m — масса покрытия (мг), A — площадь поверхности образца (см²), t – время осаждения покрытия (ч).

Удельное изменение рН раствора рассчитывали по формуле

$$\frac{\Delta pH}{m} = \frac{pH_{\rm H} - pH_{\rm K}}{m}$$

где pH_н, pH_к – начальное и конечное (после осаждения покрытий) значение рН раствора соответственно; *т* – масса покрытия, г.

РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера приведена диаграмма распределения никеля в системе в системе NiSO₄-H₂Succ-HGly при 25°C.

Результаты расчёта ионных равновесий показывают, что поведение указанных систем определяется, главным образом, процессами образования комплексов HGly с ионами Ni²⁺ и процессами протонирования Succ²⁻. При этом растворимые бис- и трис-комплексы глицина (рис. 1, кривые 4, 8, 9) оказываются доминирующими частицами в широ-



Рис. 1. Диаграмма распределения никеля в системе NiSO₄-H₂Succ-HGly при соотношении NiSO₄ : H₂Succ : HGly = $= 1:3:3, C(\text{NiSO}_4) = 0.01 \text{ M}, I = 0.1: 1 - \text{NiSO}_4; 2 - \text{Ni}^{2+}; 3 - \text{NiHGly}^{2+}; 4 - \text{Ni}(\text{HGly})^{2+}_2; 5 - \text{NiHGly}^+_2; 6 - \text{NiGly}^+; 7 - \text{NiSuccGly}^-; 8 - \text{NiGly}_2; 9 - \text{NiGly}_3; 10 - \text{Ni}(\text{OH})\text{Gly}; 11 - \text{Ni}(\text{OH})^-_3; 12 - \text{Ni}(\text{OH})_2; 13 - \text{Ni}(\text{OH})^+; 14 - \text{Ni}_4(\text{OH})^{4+}_4; 15 - \text{NiSucc}; 16 - \text{NiHSucc}^+$ (пунктирными линиями показано распределение никеля в отсутствие глицина).

кой области pH. Образование устойчивых глицинатных комплексов никеля препятствует образованию гидроксидов, характеризующихся низкой растворимостью. Это имеет важное значение, поскольку при высоких значениях pH исходного раствора может происходить образование ряда гидроксокомплексов (рис. 1, кривые 11-14) и выделение фазы гидроксида никеля, что приведет к самопроизвольному разложению раствора при повышенной температуре за счет протекания реакций окисления—восстановления на поверхности фазы [51].

Другой особенностью системы NiSO₄–H₂Succ– HGly является сравнительно небольшая доля образования как однородных по лиганду сукцинатных комплексов NiSucc и NiHSucc⁺ (рис. 1, кривые 15, 16), так и смешанного сукцинатно-глицинатного комплекса NiSuccGly[–] (рис. 1, кривая 7). Присутствие в системе значительного количества свободных сукцинат-ионов и продуктов их протонирования (рис. 2) позволяет в полной мере использовать буферные свойства янтарной кислоты для стабилизации кислотности рабочего раствора в процессе химического осаждения никеля из глицинатно-сукцинатного электролита.

Таким образом, при значениях pH < 6.8 преобладающим в рассматриваемой системе является положительно заряженный комплексный ион Ni(HGly)₂²⁺ (рис. 1, кривая 4), что согласно ранее предложенной модели [32] должно обеспечить высокую скорость осаждения покрытий. Расчет скорости осаждения покрытий по математической модели [32], учитывающей для рассматриваемой системы дентатность лиганда (*D*) и заряд комплекса (*Z*):

$$r = 0.594 - 0.081D + 0.086Z = 0.594 - 0.081 \times 2 +$$

+ 0.086 \times 2 = 0.6 mr/(cm² y),

приводит к значениям скорости 0.6 мг/(см² ч) при 25°С, что приблизительно в два раза больше, чем для случая отрицательно заряженных *трис*-комплексов NiGly₃ никеля (0.3 мг/(см² ч) при pH 8.5 [32]).

Расчеты показывают, что увеличение концентрации глицина в растворе приводит к росту от-



Рис. 2. Диаграмма координационных и протолитических равновесий в системе NiSO₄–H₂Succ–HGly при соотношении NiSO₄: H₂Succ : HGly = 1 : 3 : 3, $C(NiSO_4) = 0.01 \text{ M}$, I = 0.1: $1 - NiSO_4$; $2 - Ni^{2+}$; $3 - NiHGly^{2+}$; $4 - Ni(HGly)_2^{2+}$; $5 - NiHGly_2^+$; $6 - NiGly^+$; $7 - NiSuccGly^-$; $8 - NiGly_2$; $9 - NiGly_3^-$; 10 - Ni(OH)Gly; $11 - Gly^-$; 12 - HGly; $13 - H_2Gly^+$; $14 - HSO_4^-$; $15 - SO_4^{2-}$; $16 - H_2Succ$; $17 - HSucc^-$; $18 - Succ^{2-}$ (пунктирными линиями показано распределение сукцината в 0.03 M растворе янтарной кислоты в отсутствие сульфата никеля(II) и глицина).

носительной доли протонированного бис-глицинатного комплекса. Так, при соотношении $[Ni^{2+}]$: $[H_2Succ] = 1:2$ при концентрации $[HGly] = [Ni^{2+}]$ в этот комплекс связано 30% ионов никеля, тогда как при двукратном увеличении концентрации глицина – уже 60%, а при трехкратном – 80%. Таким образом, протонированный *бис*-глицинатный комплекс является основным источником никеля для реакции осаждения покрытий при рН < 7. В щелочных растворах разряду подвергаются *бис-* и *трис*-глицинатные комплексы никеля.

Важной особенностью процесса химического никелирования является подкисление реакционного слоя за счет реакции окисления гипофосфита [51], что может привести к разрушению существующих комплексов. В этой связи, важное внимание необходимо уделить сохранению pH за счет буферирования раствора. Рассматриваемая система в значительной степени содержит не связанный в комплекс с ионами никеля сукцинатион, который связывает H⁺ с образованием частиц HSucc⁻ и H₂Succ при pH < 7.5 (рис. 2, кривые *16*, *17*), и, таким образом, обеспечивает поддержание pH в реакционном слое, препятствуя разрушению комплексов никеля и сохраняя высокую скорость осаждения.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данной системы для разработки состава раствора химического никелирования.

Исследование процесса химического осаждения покрытий при температуре 70°С из глицинатно-сукцинатных растворов показало, что возможно получение качественных осадков сплава Ni–P в интервале pH от 4.2 до 6.8 с довольно высокой скоростью. Покрытия, осаждаемые из указанных растворов, получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой.

Решающая роль сукцинат-иона в стабилизации pH раствора подтверждается экспериментальными данными (рис. 3), согласно которым увеличение концентрации янтарной кислоты до 0.2–0.4 моль/л сопровождается эффективным связыванием выделяющихся при окислении ги-



Рис. 3. Влияние концентрации янтарной кислоты на скорость осаждения (*1*) и удельное изменение pH раствора после осаждения покрытий (*2*). Состав (моль/л) раствора: NiSO₄ – 0.12, NaH₂PO₂ – 0.36, HGly –0.30, H₂Succ – 0–0.40, Pb²⁺ – 10^{-5} ; pH – 5.8.

пофосфита ионов водорода: удельное изменение рН в этих растворах почти в 3 раза ниже, чем в растворах без янтарной кислоты.

Предотвращение подкисления раствора положительно сказывается и на скорости осаждения; она увеличивается вдвое по сравнению со скоростью, полученной в растворе только глицинатных комплексов никеля (рис. 3).

Влияние pH на скорость осаждения согласуется с известными данными по растворам химического никелирования других лигандных составов [51], согласно которым подкисление раствора химического никелирования приводит к интенсификации побочной реакции выделения водорода в ущерб основной реакции восстановления металла. Полученные экспериментальные данные в глицинатно-сукцинатном растворе подтверждают эту закономерность (рис. 4).

При этом наиболее эффективное буферирование pH наблюдается при pH около 5.5, что соответствует равновесию реакции

$$H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons HSucc^{-}(\lg \beta 5.29).$$

Увеличение концентрации глицина как основного лиганда для ионов никеля способствует увеличению скорости осаждения до молярного соотношения никель : глицин 1 : 2 (рис. 5), однако дальнейший рост содержания глицина несколько

замедляет процесс восстановления никеля, повидимому, из-за частичного образования более прочного *трис*-комплекса глицина.

Несмотря на то, что вблизи изоэлектрической точки (рI = 6.2 [41]) глицин не проявляет буферных свойств, увеличение общей концентрации глицина приводит к стабилизации рН раствора (рис. 5). Можно предположить, что связывание ионов водорода происходит не только за счет протонирования сукцинат-ионов, но и в результате образования протонированных глицинатных комплексов никеля:

NiHGly²⁺ + H⁺ + Gl⁻
$$\rightleftharpoons$$
 Ni (HGly)²⁺₂,
NiHGly²₂ + H⁺ \rightleftharpoons Ni (HGly)²⁺₂,
NiGly₂ + H⁺ \rightleftharpoons NiHGly²₂,
NiGly⁺ + H⁺ \rightleftharpoons NiHGly²⁺.

Концентрация Ni $(HGly)_2^{2+}$, как следует из рис. 2, довольно велика при pH < 6.

Необходимо отметить, что приведенные результаты изменения pH в процессе осаждения относятся к объему раствора, тогда как вблизи межфазной границы, где в процессе реакции происходит подкисление раствора, величина pH может быть на 1–1.5 единицы меньше. Согласно рис. 1 и 2,



Рис. 4. Влияние pH на скорость осаждения (*1*) и удельное изменение pH раствора после осаждения покрытий (*2*). Состав (моль/л) раствора: NiSO₄ – 0.12, NaH₂PO₂ – 0.36, HGly – 0.30, H₂Succ – 0.20, Pb²⁺ – 10^{-5} ; pH – 4.8–6.8.



Рис. 5. Влияние концентрации глицина на скорость осаждения (*1*) и удельное изменение pH раствора после осаждения покрытий (*2*). Состав (моль/л) раствора: NiSO₄ – 0.12, NaH₂PO₂ – 0.36, HGly – 0.05–0.40, H₂Succ – 0.2, Pb²⁺ – 10^{-5} ; pH – 5.8.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 5 2021



Рис. 6. Влияние температуры на скорость осаждения никель-фосфорных покрытий из глицинатно-сукцинатного раствора. Состав (моль/л) раствора: NiSO₄ – 0.12, NaH₂PO₂ – 0.36, HGly – 0.24, H₂Succ – 0.28, Pb²⁺ – 10^{-5} ; pH – 5.8.

при более низких значениях pH концентрация комплексного иона $Ni(HGly)_2^{2+}$ несколько увеличивается, что должно приводить к росту скорости осаждения. Учет этого фактора позволяет устранить мнимое противоречие экспериментальных данных ранее установленному факту, что скорость осаждения в глицинатных растворах достигает наибольших значениях при значениях pH, близких к 7 [17, 18], хотя концентрация *бис*-глицинатного комплекса в среде, близкой к нейтральной, снижается. Кроме того, уменьшение кислотности раствора должно способствовать снижению скорости побочной реакции выделения водорода и более эффективному использованию восстановителя — гипофосфита на процесс формирования никель-фосфорных покрытий.

Таким образом, расчет ионных равновесий в глицинатно-сукцинатном растворе химического никелирования позволяет более глубоко понять роль каждого компонента раствора в процессе осаждения никель-фосфорного покрытия и оптимизировать количественный состав раствора для интенсификации процесса осаждения.

Если принять оптимальные концентрации ионов никеля и гипофосфита соответственно 0.12 и 0.36 моль/л, как установлено ранее [17, 18], а концентрацию глицина согласно полученным экспериментальным данным 0.2–0.3 моль/л (рис. 5) и янтарной кислоты 0.2–0.4 моль/л (рис. 3) для полного связывания ионов никеля в глицинатные и смешанные глицинатно-сукцинатные комплексы, это обеспечит стабильность раствора вследствие подавления образования гидроксокомплексов и гидроксида никеля. При этом pH раствора будет стабилизироваться на уровне 5.2— 5.8 (рис. 4), что обеспечит постоянство состава и свойств получаемых покрытий; увеличение pH выше 5.8, хотя и приводит к росту скорости осаждения, не позволяет стабилизировать pH реакционной зоны раствора и соответственно состав, структуру и характеристики никель-фосфорных покрытий. Компенсировать недостаточную скорость осаждения можно увеличением температуры раствора (рис. 6).

Экспериментальная проверка раствора оптимального состава подтвердила образование покрытий, содержащих 5–6 мас. % фосфора, со скоростью 8 мг/(см² ч) (при 70°С), которую можно повысить до 30–34 мг/(см² ч) (34–38 мкм/ч) увеличением температуры до 90–95°С. Полученные никель-фосфорные покрытия после термообработки при 400°С обладают микротвердостью 10–10.7 ГПа, что позволяет использовать их в качестве защитно-упрочняющих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты ионных равновесий в системе NiSO₄-H₂Succ-HGly позволяют оценить истинный состав глицинатно-сукцинатного раствора химического никелирования и выявить роль глицина и янтарной кислоты в процессах, протекающих на растущей каталитической поверхности и в прилегающем к ней слое раствора. Предположено, что выделение металла происходит в основном из глицинатных комплексов никеля, прежде всего протонированного бис-глицинатного катиона, преобладающего при pH < 7, или бис- и трис-глицинатных комплексов при pH > 7, тогда как за буферирование раствора в слабокислой среде отвечают сукцинат-ионы и протонированные глицинатные комплексы никеля. Выдвинутые предположения подтверждаются экспериментальными данными по влиянию концентраций кислот и рН на скорость осаждения покрытия и поддержание оптимальной кислотности реакционной зоны. Теоретическое обоснование оптимального состава раствора подтверждено экспериментальными данными.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- А площадь покрытия, см²
- *D* дентатность лиганда
- т масса покрытия, г
- *n* количество электронов, участвующих в реакции

- *r* скорость осаждения, мг см⁻² ч⁻¹
- Т температура, К
- *t* время осаждения покрытий, ч; температура, °С
- Z зарядовое число комплекса
- β константа устойчивости комплекса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Zou J., Lin N., Tang B. Review On Electroless Plating Ni–P Coatings For Improving Surface Performance Of Steel // Surf. Rev. Lett. 2014. V. 21. № 4. P. 143.

https://doi.org/10.1142/s0218625x14300020

- Peeters P., Hoorn G.V.D., Daenen T., Kurowski A., Staikov G. Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics // Electrochim. Acta. 2001. V. 47. № 1–2. P. 161. https://doi.org/10.1016/s0013-4686(01)00546-1
- 3. Chen B.H., Hong L., Ma Y., Ko T.M. Effects of Surfactants in an Electroless Nickel-Plating Bath on the Properties of Ni–P Alloy Deposits // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 11. P. 2668. https://doi.org/10.1021/ie0105831
- Shu X., He Z., Wang Y., Yin L. Mechanical properties of Ni-based coatings fabricated by electroless plating method // Surf. Eng. 2019. P. 1. https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1662226
- Panja B., Das S. K., Sahoo P. Tribological behavior of electroless ni−p coatings in various corrosive environments // Surf. Rev. Lett. 2016. V. 23. № 5. P. 1650040. https://doi.org/10.1142/s0218625x16500402
- 6. *Czagany M., Baumli P., Kaptay G.* The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nanomicro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni–P coatings on steel // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 423. P. 160.
- https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.168 7. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless Nickel, Alloy,
- 7. Suddgar J., Elan J., Sha W. Electroless Nicker, Anoy, Composite and Nano Coatings – A Critical Review // J. Alloys Compd. 2013. V. 571. P. 183. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107
- Wang X.C., Cai W.B., Wang W.J., Liu H.T., Yu Z.Z. Effects of ligands on electroless Ni–P alloy plating from alkaline citrate–ammonia solution // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 168. № 2–3. P. 300. https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00013-6
- Refaie O., Aboraia M.S., Oraby E.A., Gubner R., Rizk A.E. The effect of sodium citrate as a complex agent on the corrosion properties of the electroless Ni–P coating // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. № 12. P. 126.
- Ashtiani A.A., Faraji S., Iranagh S.A., Faraji A.H. The study of electroless Ni–P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate // Arabian J. Chem. 2017. V. 10. P. 1541.
- Jin Y., Yu H., Yang D., Sun D. Effects of complexing agents on acidic electroless nickel deposition // Rare Met. 2010. V. 29. № 4. P. 401. https://doi.org/10.1007/s12598-010-0138-8
- 12. Elhaloui T., Anik M., Ebn Touhami, Shaim A., Iyach K., Touir R., Sfaira M., Mcharfi M., Hammouti B. Investi-

gation of ammonium acetate effect on electroless Ni–P deposits // J. Mater. Environ. Sci. 2015. V. 6. № 7. P. 2028.

- Mayanna, S.M., Ramesh L., Sheshadri B.S. Electroless Nickel Plating—Influence of Mixed Ligands // Trans. IMF. 1996. V. 74. № 2. P. 66. https://doi.org/10.1080/00202967.1996.11871097
- Vinokurov E.G., Mukhametova G.M., Burukhina T.F., Skopintsev V.D., Meshalkin V.P. Physicochemical Model of Selection of Complex Compounds for Electroless Metal Plating // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 474. https://doi.org/10.31857/S0040357120030136 [Buнокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д., Мешалкин В.П. Физико-химическая модель выбора комплексныхсоединений при химическом осаждении металлических покрытий // Теор. осн. хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 354.] https://doi.org/10.1134/S0040579520030136
- 15. Sverdlov Y., Bogush V., Shacham-Diamand Y. Microstructure and Material Properties of Electroless CoWP Films obtained from Sulfamate Solutions // Microelectron. Eng. 2006. V. 83. № 11–12. P. 2243. https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.10.012
- 16. Gylienė O., Vaškelis A., Tarozaitė R., Jagminienė A. Electrochemical investigations of Ni–P electroless deposition in solutions containing amino acetic acid // Chemija. 2007. V. 18. № 1. P. 1.
- 17. Vinokurov E.G., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Compositional Optimization of Chemical Copper-Doped Nickel-Phosphorus Coatings // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 8. P. 788. https://doi.org/10.7868/S0002337X15070192 [Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 8. С. 859.] https://doi.org/10.1134/S0020168515070195
- Скопинцев В.Д. Моргунов А.В., Винокуров Е.Г., Невмятуллина Х.А. Повышение производительности процесса химического никелирования // Гальванотех. обраб. поверхн. 2016. Т. 24. № 3. С. 26. [Skopintsev V.D., Morgunov A.V., Vinokurov E.G., Nevmyatullina Kh.A. How to Increase the Productivity of Electroless Nickel Plating Process // Gal'vanotekh. Obrab. Poverkhn. 2016. V. 24. № 3. Р. 26.] https://doi.org/10.47188/0869-5326 2016 24 3 26
- 19. *Tarozaite R., Gyliene O., Stalnionis G.* Adipate Adsorption and its Incorporation into NiP Coatings from Citrate Electroless Nickel Plating Solutions // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 7. P. 2208. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.099
- 20. Gao X.L., Yu G., Ouyang Y.J., Chen J.L., Lei X.P., Chen Y. Effects of Multiple Ligand Coordinations on Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys // Surface Engineering. 2008. V. 24. № 4. P. 295. https://doi.org/10.1179/174329408X326812
- Tarozaite R., Sukackiene Z., Sudavičius A., Juškenas R., Selskis A., Jagminiene A., Norkus E. Application of Glycine Containing Solutions for Electroless Deposition of Co-P and Co-W-P Films and their Behavior as Barrier Layers // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 117. № 1. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.016.31
- 22. Тарозайте Р., Гилене О. Регенерируемый цитратный раствор химического никелирования // Тех-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 5 2021

нол. констр. электрон. аппар. 2002. № 4-5. С. 43. [Tarozaite R., Gilene O. Regeneriruemyj citratnyj rastvor himicheskogo nikelirovaniya // Tekhnol. Konstr. Elektron. Appar. 2002. № 4-5. P. 43.]

23. Vinokurov E.G., Demidov A.V., Bondar V.V. Logistic model of ligand selection for chromium-plating electrolytes based on Cr(III) complexes // Russ. J. Coord. Сћет. 2004. V. 30. № 11. Р. 774. [Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В. Логистическая модель выбора лигандов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III) // Коорд. хим. 2004. Т. 30. № 11. C. 822.1

https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000047463.33590.33

- 24. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Ladygina Y.S., Pshenichkina T.V., Lyakhov B.F., Pokholok K.V. Electrodeposition of iron-molvbdenum allov from ammonium-citrate solutions and properties of produced materials // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 8. P. 748. [Ky3Heиов В.В., Голянин К.Е., Ладыгина Ю.Ш., Пшеничкина Т.В., Ляхов Б.Ф., Похолок К.В. Электроосаждение сплава железо-молибден из аммонийно-шитратных растворов и свойства полученных материалов // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 8. С. 846.]
- 25. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из растворов оксалата аммония // Гальванотех. обраб. поверхн. 2019. Т. 27. № 1. С. 4. [Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of Zn-Ni Coatings from Ammonium Oxalate Bath // Gal'vanotekh. Obrab. Poverkhn. 2019. V. 27. № 1. P. 4.] https://doi.org/10.47188/0869-5326 2019 27 1 4
- 26. Vinokurov E.G., Kuznetsov V.V. Bondar' V.V. Aqueous solutions of Cr(III) sulfate: Modeling of equilibrium composition and physicochemical properties // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 7. P. 496. https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000034791.29424.1b
- 27. Vinokurov E.G. Thermodynamic probability model of ligand selection in solutions designed for electrodeposition of alloys and multivalent metals // Prot. Met. Phys. Сhem. Surf. 2010. V. 46. № 5. Р. 615. [Винокуров Е.Г. Вероятностно-термодинамическая модель выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов // Физикохим. поверхн. защ. матер. 2010. T. 46. № 5. C. 543.]

https://doi.org/10.1134/S2070205110050205

28. Vinokurov E.G., Demidov A.V., Bondar' V.V. Physicochemical model for choosing complexes for chromiumplating solutions based on Cr(III) compounds // Russ. J. Coord. Chem. 2005. V. 31. № 1. Р. 14. [Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В. Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III) // Коорд. хим. 2005. T. 31. № 1. C. 17.] https://doi.org/10.1007/s11173-005-0027-0

29. Vinokurov E.G., Bondar' V.V. Logistic model for choosing ligands for alloy electrodeposition // Theor. Found. Сhem. Eng. 2007. V. 41. № 4. Р. 384. [Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Вероятностная модель выбора лигандов для электроосаждения сплавов // Теор. осн.

хим. технол. 2007. Т. 41. № 4. С. 407.] https://doi.org/10.1134/S0040579507040070

- 30. Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Bondar V.V. Mathematical model for choosing the preferable range of concentrations of ligands as components of solutions for allov electrodeposition // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 4. Р. 338. [Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В. Математическая модель выбора предпочтительной области концентраций лигандов как компонентов растворов для электроосаждения сплавов // Теор. осн. хим. технол. 2012. Т. 46. № 4. С. 396.] https://doi.org/10.1134/S0040579512040197
- 31. Sotskaya N.V., Aristov I.V., Goncharova L.G., Kravchenko T.A. Simulation of electroless plating of nickel with sodium hypophosphite // Russ. J. Appl. Chem. 1997. V. 70. № 3. Р. 407. [Соцкая Н.В., Аристов И.В., Гончарова Л.Г., Кравченко Г.А. Математическое моделирование химического осаждения никеля гипофосфитом натрия // Журн. прикл. хим. 1997. Т. 70. № 3. C. 427.]
- 32. Vinokurov E.G. Mukhametova G.M., Vasil'ev V.V., Burukhina T.F., Skopintsev V.D. Influence of Characteristics of Nickel Complex Compounds on the Rate of Chemical Deposition and Composition of Nickel-Phosphorus Alloy // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. Р. 544. [Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Васильев В.В., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д. Влияние характеристик комплексных соединений никеля на скорость химического осаждения и состав сплава никель-фосфор // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 4. C. 446.]

https://doi.org/10.1134/S0040579519040286

- 33. Brinkley S.R. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 2. P. 107. https://doi.org/10.1063/1.1746420
- 34. Винокуров Е.Г., Скопинцев В.Д., Невмятуллина Х.А., Моргунов А.В. Ресурсосберегающая технология химического никелирования // Хим. пром-сть сегодня. 2016. № 10. С. 18. [Vinokurov E.G., Skopintsev V.D., Nevmyatullina Kh.A., Morgunov A.V. Resource-saving technology of electroless nickel plating // Khim. Prom-st. Segodnva. 2016. № 10. P. 18.1
- 35. Dolgikh O.V., Zuen V.T., Sotskaya. N.V. The Influence of Nickel Ions on the Buffer Capacity of Aqueous Solutions of Glycine // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 3. Р. 383. [Долгих О.В., Ву Тхи Зуен, Соцкая Н.В. Влияние ионов никеля на буферную емкость водных растворов глицина // Журн. физ. хим. 2009. T. 83. № 3. C. 463.] https://doi.org/10.1134/S0036024409030108
- 36. Kandiner H.J., Brinkley S.R. Calculation of complex equilibrium relations // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. № 5. P. 850. https://doi.org/10.1021/IE50485A030
- 37. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. Расчет равновесного состава и связанных с ним величин на цифровых вычислительных машинах // Журн. анал. хим. 1971. T. 26. № 2. C. 205.
- 38. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993.
- 39. Шарнин В.А., Тукумова Н.В. Константы диссоциации янтарной кислоты в водно-этанольных растворах // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол.

2007. T. 50. № 6. C. 24. [*Sharnin V.A., Tukumova N.V.* Succinic Acid Dissociation Constants in Aqueous-Ethanol Solutions // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. № 6. P. 24.]

- 40. Тукумова Н.В., Захаров О.В., Шарнин В.А. Комплексообразование ионов никеля (II) с янтарной кислотой в водно-этанольных растворах // Изв. высш. учебн. завед. Хим. хим. технол. 2007. Т. 50. № 12. С. 21. [*Tukumova N.V., Zakharov O.V., Sharnin V.A.* Complexation of Nickel(II) Ions and Succinic Acid in Aqueous-Ethanol Solutions // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. № 12. Р. 26.]
- Kiss T., Sovago I., Gergely A. Critical Survey of the Stability Constants of Complexes of Glycine // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 4. P. 597. https://doi.org/10.1351/pac199163040597
- Reddy D., Sethuram B., Rao T. N. Physico-chemical Studies of Ternary Chelates in Solution. I. Potentiometric Study of Ni(II)-Glycine-Phenylacetohydroxamic Acid System // Indian J. Chem. 1977. V. 15. P. 899.
- 43. Arnold A.P., Daignault S.A., Rabenstein D.L. Automated Equilibrium Titrator Based on a Personal Computer // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 6. P. 1112. https://doi.org/10.1021/ac00283a034
- 44. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. N.Y.: Wiley, 1976.
- Arranz-Mascaros P., Lopez-Garzon R., Godino-Salido L., Gutierrez-Valero D. Reactivity of N-(6-amino-3-meth-

yl-5-nitroso-4-oxo-3,4-dihydro-pyrimidin-2-yl)glycine with Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cd^{II} and Hg^{II} metal ions // Trans. Met. Chem. 1998. V. 23. P. 501. https://doi.org/10.1023/A:1006932412218

- 46. *Milic N.B., Bugarcic Z.D., Vasic M.V.* Hydrolysis of the Nickel(II) in Potassium Chloride Medium // Bull. Soc. Chim., Beograd. 1980. V. 45. № 9. P. 349.
- 47. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.
- 48. *Murai R., Kurakane K., Sekine T.* The Stability Constants of Nickel(II) Complexes with Chloride, Thiocyanate, Sulfate, Thiosulfate, and Oxalate Ions, as Determined by a Solvent Extraction Method // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. № 1. P. 335. https://doi.org/10.1246/bcsi.49.335
- 49. Dickson A.G., Wesolowski D.J., Palmer D.A., Mesmer R.E. Dissociation Constant of Bisulfate Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 250°C // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 20. P. 7978. https://doi.org/10.1021/j100383a042
- Ismail N.M. Potentiometric Studies on Ternary Metal Complexes of some Aliphatic Acids and Amino Acids // J. Indian Chem. Soc. 1997. V. 74. № 5. P. 396.
- Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор. М.: ВИНИТИ, 2018.