Ü/217

Rudenok, V.A., Bachčisarajc'jan, N.G.,

Semenova, Z.V., Kruglikov, S.S.

ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON NICKELNIEDERSCHLÄGEN MIT HOHEM SCHWEFELGEHALT

Übersetzung aus:

Trudy. Moskovskij chimiko-technologičeskij institut im Mendeleeva. Moskva, 95 (1977) "Novejsie dostizenija v oblasti élektrochimičeskoj obrabotki poverchnosti metallov", S. 66 - 70.

УДК 621.357.7:546.74—19:620.1932

Russ.: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛЕВЫХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЬШИЕ КОЛИЧЕСТВА СЕРЫ

Élektrochimičeskie charakteristiki nikelevych osadok, soderžaščich bol'šie količestva sery

Am intensivsten erfolgt der Einbau von Schwefel bei der Zugabe von Ammoniumthiosulfat in das Bad, wobei das NH_4-Ion den Vorteil hat, den pH-Wert im Katholyten nur gering zu beeinflussen. Je höher die Thiosulfatkonzentration, umso größer der Schwefelgehalt, wobei die Anwesenheit von Butindiol eine ausschlaggebende Rolle spielt: Bei Anwesenheit dieses Stoffes muß die Thiosulfatkonzentration größenordnungsmäßig höher sein, um den gleichen Schwefelgehalt im Niederschlag zu erzielen. Ist die Konzentration des Thiosulfatgehaltes gering, erfolgt der Einbau des Schwefels vorrangig durch Diffusion und ist dann auch als kolloidaler Schwefel im Atomgitter eingebaut. Bei hohem $Na_2S_2O_3$-Gehalt herrscht der Adsorptionsmechanismus vor, der Schwefel setzt sich an den Korngrenzen vorzugsweise als Ni_3S_2 fest. Durch diesen Mechanismus ist auch der Anstieg der Sprödigkeit mit steigendem S-Gehalt erklärlich. Während die stationären Potentiale nicht eindeutig mit dem Schwefelgehalt zusammenhängen, kann bei den Korrosionspotentialen, die in den üblichen Medien (CASS usw.) gemessen werden, ein deutlicher Einfluß festgestellt werden. Die beste Korrosionsbeständigkeit wird bei einem Gehalt von 0,365 bis 2,5 Gew.-% S gemessen, darüber und darunter ist sie schlechter. –ek–

Der Untersuchung des Einflusses von mitabgeschiedenem Schwefel auf die Eigenschaften galvanischer Nickelüberzüge wird große Aufmerksamkeit zuteil [1 - 3].

Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, eine Beziehung herzustellen zwischen dem Schwefelgehalt im Niederschlag, seinem elektrochemischen Verhalten und der Art und Weise, wie Schwefel in den Niederschlag eingebaut wird.

Die Abscheidung wurde aus einem Watts-Elektrolyten bei 50°C, i_k = 0,5 A/dm^2, pH 4 und einem Gehalt von 0,05 g/l Butindiol vorgenommen. Als schwefelhaltige Substanz wurde Ammoniumthiosulfat verwendet, da Thiosulfat am intensivsten den Einbau von Schwefel ermöglicht [1, 4, 5]. Ammoniumkation wurde anstelle von Alkalimetallkationen verwendet, da die Nickelschichten dabei aufgrund einer geringeren Veränderung des pH-Werts in unmittelbarer Kathodennähe bei der Elektrolyse besser sind [6].

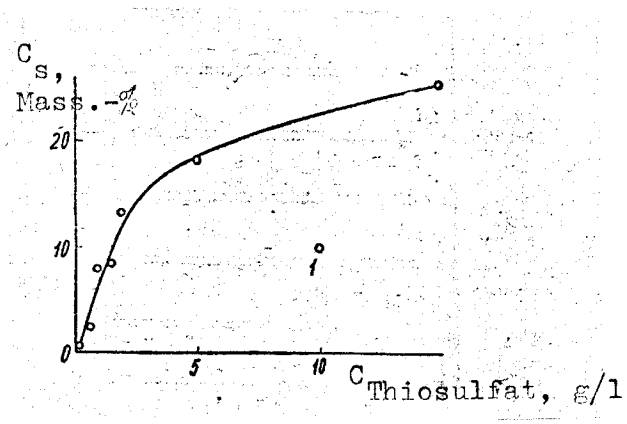

Abb. 1. Abhängigkeit des Schwefelgehalts im Niederschlag von der Thiosulfatkonzentration im Elektrolyten (1 - dasselbe, jedoch ohne Butindiol).

Bei geringen Zusatzkonzentrationen (Abb. 1) erfolgt der Einbau des Schwefels vorrangig durch Diffusion [7]; der weitere Einbau von Schwefel in die Nickelschicht erfolgt jedoch nach einem gemischten Vorgang aus Diffusion und Adsorption [9]. Daß eine Adsorptionskontrolle vorhanden ist, folgt auch daraus, daß die Einbaugeschwindigkeit des Schwefels in den Niederschlag beinahe um eine Zehnerpotenz abnimmt, wenn kein Butindiol in der Lösung vorhanden ist. So muß zum Einbau von 8,63 % Schwefel (mit Butindiol) im Nickelbad 1 g/l Ammoniumthiosulfat

vorhanden sein. Ohne Butindiol sind unter den gleichen Elektrolysebedingungen 10 g/l Thiosulfat erforderlich, um einen Schwefelgehalt von 9,6 % in der Nickelschicht zu erhalten.

Der Einbau von Schwefel aus Thiosulfat in die Nickelschicht kann während der Elektrolyse auf drei verschiedenen Arten erfolgen [8]:

$$2Ni^{++} + S_2O_3^{--} + 6H^+ + 8e \rightleftharpoons 2NiS + 3H_2O;$$
$$3Ni^{++} + S_2O_3^{--} + 6H^+ + 10e \rightleftharpoons Ni_3S_2 + 3H_2O;$$
$$S_2O_3^{--} + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2S + 3H_2O.$$

Hieraus kann man mit Hilfe der Nernstschen Gleichung eine Beziehung zwischen dem pH-Wert und dem Gleichgewichtspotential aufstellen, aus dem hervorgeht, daß bei einem Watts-Elektrolyten unter normalen Elektrolysebedingungen jedes Produkt stabil ist und in den Niederschlag eingebaut werden kann.

In einigen Arbeiten wurde darauf hingewiesen, daß Schwefel als Sulfid in die Nickelschicht eingebaut werden kann [4, 10 - 14].

In den Arbeiten [12 - 13] wurden durch umfassende physikalische Untersuchungsmethoden Erkenntnisse über den Zustand des in Nickelüberzüge eingebauten Schwefels gewonnen, die elektrolytisch aus Lösungen mit schwefelhaltigen Verbindungen abgeschieden wurden. Es wurde gezeigt, daß bei Schwefelkonzentrationen bis zu 1 Atom-% Schwefel in das Nickelgitter unter Bildung einer übersättigten festen Substitutionslösung eingebaut wird. Wenn der Schwefelgehalt weiter erhöht wird, kommt es in den Schichten zu einem Zweiphasensystem: feste Schwefellösung im Nickel - Nickelsulfid.

Die Phasenzusammensetzung der Nickelabscheidungen mit einem Schwefelgehalt von 0,395 bis 26,8 Masse-% wurde von uns röntgenographisch untersucht (Abb. 2). Daß die Linienbreiten in den Debyeschen Diagrammen zunehmen und die Reflexionen von der Fläche mit höheren Indizes verschwin-

den, beweist, daß mit steigendem Einbau von Schwefel in die Niederschläge die Zahl der Gitterfehler im Nickelkristall zunimmt, der durch Bildung einer amorphen Phase bei 16 Masse-% eingebauten Schwefels endet.

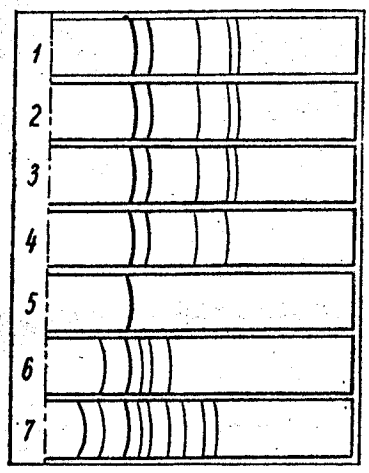

Abb. 2. Röntgenogramme von Nickelabscheidungen mit unterschiedlichem Gehalt an mitabgeschiedenem Schwefel:

1 bei 2,56 Masse-%
2 bei 7,95 Masse-%
3 bei 8,63 Masse-%
4 bei 9,605 Masse-%
5 bei 16,35 Masse-%
6 bei 18,34 Masse-%
7 bei 26,15 Masse-%

Die Bestimmung des Nickelgitterabstandes in den Niederschlägen mit einem Schwefelgehalt von 2,5 bis 8 Masse-% wurde nach dem Verfahren von Rayleigh und Nelson durchgeführt und ergab, daß er um annähernd 0,01 Å niedrigere Werte hat. Da der Atomradius von Schwefel (1,02 Å) etwas kleiner ist als der Atomradius von Nickel (1,24 Å), läßt sich der festgestellte kleinere Gitterabstand anscheinend dadurch erklären, daß beim Mitabscheiden von Schwefel auch unter den untersuchten Bedingungen ein Teil des Schwefels in das Nickelkristallgitter eingebaut wird, wobei sich eine Substitutionslösung bildet.

Bei Verwendung einer speziellen Methode, bei der die Aufnahmen unter geringem Winkel gemacht wurden, stellte man auf den Röntgenogrammen

zusätzliche Linien fest, die den Bildwinkeln $7^{o}6'$, $11^{o}5'$ und 13° entsprachen. Diese Linien wurden indiziert, und es zeigte sich, daß sie zum Schwefelgitter gehören. Die geringe Intensität und die diffuse Art der Linien beweisen, daß geringe Konzentrationen an Schwefel kolloidal in der Nickelschicht eingebaut sind.

Die von uns beobachtete größere Sprödigkeit der Nickelabscheidungen bei zunehmender Schwefelkonzentration kann offensichtlich dadurch erklärt werden, daß die Festigkeit der Adsorptionsbindung des Schwefels an den Korngrenzen abnimmt. Bei steigendem Schwefelgehalt im Niederschlag bis 18 Masse-% erscheinen neben den Nickel- und Schwefellinien auch schwache Linien von einem Sulfidgitter, d.h. die an der Kathode ablaufende Abscheidung ist ein Dreiphasensystem. Bei einem Schwefelgehalt von annähernd 26 Masse-%, der einer stöchiometrischen Zusammensetzung von Nickelsulfid Ni_3S_2 entspricht, stellt man auf dem Röntgenogramm eine ganze Reihe von Reflexen fest, die zum Kristallgitter des Sulfids Ni_3S_2 gehören. Deutlicher ausgeprägt werden auch die Schwefellinien. Abbildungen vom Nickelgitter fehlen fast völlig.

Somit bildet Schwefel bis einschließlich 16 Masse-% einen Bestandteil der Abscheidung in elementarer Form und erzeugt eine übersättigte Substitutionslösung. Bei weiter steigendem Schwefelgehalt kommt es zu einer Sulfidphase Ni_3S_2, die bei 26 Masse-% bereits den Hauptanteil der Abscheidung ausmacht. Der Versuch, eine Abscheidung mit noch höherem Schwefelgehalt zu gewinnen als die vorhergehende, führte dazu, daß sich an der Kathode ein durchgehender lockerer Niederschlag mit geringer dunkelgrüner Färbung ohne Striche bildete.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß ein Schwefelgehalt von 28 Masse-% nach dem Zustandsdiagramm für Ni - S der Phase Ni_3S_2 entspricht. Bei weiter steigendem Schwefelgehalt im Niederschlag muß der Überschuß aus der stöchiometrischen Menge offenbar als elementarer Schwefel oder in Form höherer Sulfide abgeschieden werden, was sich auch auf die Qualität der Nickelschichten auswirkt (Tab. 1).

Tabelle 1

Eigenschaften der Nickelschichten mit unterschiedlichem Schwefelgehalt

lfd. Nr.	C_s, Masse-%	Äußeres Aussehen der Nickelschicht
1	0,364	Silbrig-weiße Metallfolie. Adhäsion auf Stahl gut.
2	2,564	Silbrig-weißer Niederschlag. Läßt sich von nichtrostendem Stahl in Schuppen lösen.
3	7,95	Spröder Niederschlag mit gelblicher Färbung. Adhäsion schlechter als beim vorigen, läßt sich von nichtrostendem Stahl in kleinen Schuppen lösen.
4	8,63	Halbglänzend mit gelblicher Färbung. Adhäsion besser als bei lfd.Nr. 3, weniger spröde. Läßt sich von nichtrostendem Stahl in Schuppen lösen.
5	9,6	Silbriger Niederschlag mit gelblicher Färbung. Nur mit Mühe von Stahl zu lösen. Reißt beim Biegen.
6	16,35	Silbrig-weißer Niederschlag mit geringer gelblicher Färbung, spröde. Nur mit Mühe von Stahl zu lösen.
7	18,35	Silbrig-weißer Niederschlag mit gelblicher Färbung, spröde.
8	26,15	Hellgelb gefärbter Niederschlag, zerfällt bei Abnahme von Stahl in Pulver. Spröde, an den Rändern Abbrand.

Die Messungen der Gleichgewichtspotentiale der Proben ergaben, daß sie nicht eindeutig vom Schwefelgehalt im Nickel abhängen (Abb. 3). Zur Messung der Gleichgewichtspotentiale wurden Lösungen der bekannten Verfahren für beschleunigte Korrosionstests verwendet: 5%iges NaCl, ASS, CASS, ES, Corrodkote [15, 16]. In den verschiedenen Korrosionsmitteln ändert sich das Gleichgewichtspotential innerhalb von 0,365 bis 2,5 Masse-% Schwefel kaum. Bei höheren Schwefelgehalten ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials vom Schwefelgehalt größer, bei 8 Masse-% nimmt sie jedoch wieder ab. Den größten negativen Wert des Potentials findet man in allen Lösungen bei 16 - 18 Masse-% Schwefel, wo,

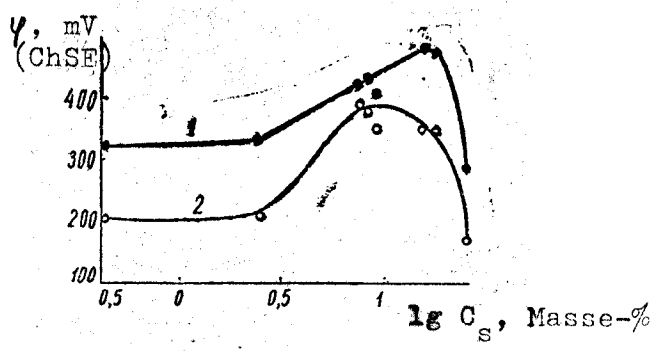

Abb. 3. Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials der Legierung Ni - S vom ihrer Zusammensetzung in der Lösung ASS (Kurve 1) und von 5 %igem NaCl (Kurve 2).

wie bereits erwähnt, das Nickelgitter insbesondere durch den gelösten Schwefel zerstört worden ist. Niederschläge mit 26 Masse-% Schwefelgehalt haben im Vergleich zu den vorhergehenden ein positiveres Potential. Das war auch zu erwarten, da das Gleichgewichtspotential der reinen Sulfidphase viel edler ist als das Potential von Nickel [17].

Tabelle 2

Einfluß des Schwefelgehalts im Nickel auf seine Korrosionseigenschaft in 5 %igem NaCl

C_s, Masse-%	φ_{st}, mV	i_{korr}, μA/cm²	C_s, Masse-%	φ_{st}, mV	i_{korr}, μA/cm²
0,394	—211	0,158	9,5	—350	1,0
2,56	—219	0,123	16,53	—360	1,58
7,95	—388	1,78	18,37	—360	3,98
8,63	—385	2,82	26,15	165	2,3

Außerdem kann sich der Zerstörungsgrad des Nickelkristallgitters auf die Passivierungsneigung von Nickel auswirken. Es wurde bereits darauf hingewiesen [17], daß die Sulfidphase auf der Oberfläche einer Nickelprobe während seiner Korrosion als Kathode dienen kann. Folglich kann man annehmen, daß aufgrund der selektiven Auflösung von Nickel aus einem schwe-

felhaltigen galvanischen Nickelüberzug die Oberflächenschichten durch Schwefel angereichert werden, dessen Auflösungspotential wesentlich positiver ist [17] als das von Nickel. Bei Erreichen eines bestimmten Komponentenverhältnisses kommt es zu einer Phasenumwandlung, und die sich bildenden Sulfide tragen dazu bei, daß die Probe weiter in aktivem Zustand bleibt.

Somit läßt sich eine bestimmte Abhängigkeit zwischen dem Schwefelgehalt in einer Nickelschicht, ihrer Struktur und ihren elektrochemischen Eigenschaften feststellen.

Schlußfolgerungen

1. Gewonnen wurden Nickelschichten mit unterschiedlichem Schwefelgehalt aus einem Elektrolyten mit Ammoniumthiosulfat. Die Art der Abhängigkeit des Schwefelgehalts im Niederschlag von der Konzentration an Thiosulfat in der Lösung wurde aufgezeigt.

2. Durch Strukturanalyse mit Röntgenstrahlung wurde die Phasenzusammensetzung in einem großen Bereich des Schwefelgehalts (bis 26 Masse-%) festgestellt.

3. Gemessen wurden die Gleichgewichtspotentiale der Niederschläge in mehreren Korrosionsmitteln, und Ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung wurde aufgezeigt.

Literatur

1. Бодневас А. И. Автореф. докт. дисс. Вильнюс, Вильнюсск. гос. ун-т им. В. Капсукаса, 1970, с. 20—39.
Bodnevas, A.I. - Avtoreferat doktorskoj dissertacii. Vil'njus, Vil'njusskij gosudarstvennyj universitet im. V. Kapsukasa, 1970, S. 20 - 39.
〈Autoreferat der Doktordissertation; russ.〉

2. Kendrick, R.I.: Effects of Some Aromatic Sulphonic Acids on the Stress, Structure, and Composition of Electrodeposited Nickel. In: Transactions of the Institute of Metal Finishing. London, 40 (1963), S. 19 - 27.

3. Edwards, J.: Aspects of Addition Agent Behaviour.
In: Transactions of the Institute of Metal Finishing. London, 41 (1964), S. 169 - 181.

4. Kersten, H., Jong, W.T.: The Electrical Conductivity of Nickel-Sulphur Electrodeposits.
In: Journal of Applied Physics. Lancaster, Pa., 8 (1937), Nr 2, S. 133 - 134.

5. Вызго В. С., Фишер Г. А. Докл. АН Уз. ССР, 1955, 5, с. 23—27.
Vyzgo, V.S., Fišer, G.A.: Vlijanie koncentracii dobavok k èlektrolitu na potencial èlektroosaždenija nikelja.
In: Doklady. Akademija nauk Uzbekskoj SSR. Taškent, 1955, Nr 5, S. 23 - 27.
⟨Einfluß der Thiosulfatkonzentration im Elektrolyten auf das Potential der elektrischen Nickelabscheidung; russ.⟩

6. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., «Металлургия», 1974, с. 339.
Lajner, V.I.
Zaščitnye pokrytija metallov.
Moskva: Verlag "Metallurgija", 1974; hier: S. 339.
⟨Schutzüberzüge auf Metallen; russ.⟩

7. Кругликов С. С., Львовский В. М., Кудрявцев Н. Т. «Защита металлов», 1970, 6, 3, с. 290—296.
Kruglikov, S.S., L'vovskij, V.M., Kudrjavcev, N.T.: Stacionarnye potencialy i poljarizacionnye charakteristiki otdel'nych sloev nikel'-chromovogo pokrytija v rastvore "KASS".
In: Zaščita metallov. Metals Protection. Moskva, 6 (1970), Nr 3, S. 290 - 296.
Engl.: Stationary Potentials and Polarization Characteristics of Individual Layers of a Nickel-Chromium Coating in "CASS" Solution.
In: Protection of Metals. London, 6 (1970), Nr 3, S. 269 - 274.

8. Fisher, G.L., Morris, P.E.: The Influence of Sulphur on the Anodic Behaviour of Nickel in Plating Solutions.
In: Transactions of the Institute of Metal Finishing. London, 53 (1975), S. 145 - 152.

9. Гамбург Ю. Д. В кн.: «Итоги науки», серия «Электрохимия». М., ВИНИТИ, 1971, 7, с. 115—130.
Gamburg, Ju.D.: Soosaždenie metalličeskich primesej pri èlektrokristallizacii.
In: Itogi nauki. Serija chimija. Èlektrochimija. Moskva, 7 (1971), S. 114 - 149; hier: S. 115 - 130.
[Codeposition of Nonmetallic Impurities During Electrocrystallization; russ.]

10. Вызго В. С., Фишер П. З. Докл. АН УзССР, 1954, 2, с. 29—31.
Vyzgo, V.S., Fišer, P.Z.: K voprosu o vključenii sery v osadok pri èlektroosaždenii nikelja v prisutsvii serosoderžaščich dobavok.
In: Doklady. Akademija nauk Uzbekskoj SSR. Taškent, 1954, Nr 2, S. 29 - 31.

11. Tanahashi, Kenji, Sato, Masayoshi, Maeda, Masao: Magnetic and Structural Properties of Electrodeposited Ni-S Films.
In: Japanese Journal of Applied Physics. Tokyo, 10 (1971), S. 1469.

12. Семенова З. В., Полукаров Ю. М. «Электрохимия», 1976, 12, 7, с. 1153—1157.
Polukarov, Ju.M., Semenova, Z.V.: Struktura i mechaničeskie svojstva osadok nikelja, polučennych v prisutstvii poverchnostno-aktivnych veščestv.
In: Ėlektrochimija. Moskva, 12 (1976), Nr 7, S. 1153 - 1157.
Engl.: Structure and Mechanical Properties of Nickel Deposits in the Presence of Surface Active Substances.
In: Soviet Electrochemistry. New York, 12 (1976), Nr 7, S. 1059 bis 1062.

13. Семенова З. В., Полукаров Ю. М., Моисеев В. П. «Электрохимия», 1976, 12, 7, с. 1157—1161.
Polukarov, Ju.M., Semenova, Z.V.: O sostojanii sery v osadkach nikelja, polučennych v prisutsvii serosoderžaščich dobavok.
In: Ėlektrochimija. Moskva, 12 (1976), Nr 7, S. 1157 - 1160.
Engl.: State of Sulfur in Nickel Deposits Obtained in the Presence of Sulfur Containing Additivs.
In: Soviet Electrochemistry. New York, 12 (1976), Nr 7, S. 1062 bis 1065.

14. Сутягина А. А., Горбунова К. М. «Ж. физ. химии», 1961, 35, с. 2514—2517.
Sutjagina, A.A., Gorbunova, K.M.: Issledovanie processa ėlektrokristallizacii nekotorych metallov v prisutsvii poverchnostno-aktivnych dobavok, soderžaščich seru. II. Vlijanie uslovij ėlektroliza na količestvo primesej v osadkach nikelja i opredeljaemymi iri svojstvami.
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 35 (1961), Nr 11, S. 2514 bis 2523.
Engl.: Crystallization of Metals During Electrodeposition in the Presence of Sulphur-Containing Surface-Active Compounds. II. Effect of Conditions of Electrlysis on the Impurities in Nickel Deposits and Their Properties.
In: Russian Journal of Physical Chemistry. London, 35 (1961), Nr 11, S. 1234 - 1248.

15. Petrocelli, Joseph V., Hospodaruk, V., DiBary, George A.: The Electrochemistry of Copper, Nickel, and Chromium in the Corrodkote and CASS Test Electrlytes.
In: Plating. East Orange, N.Y., 49 (1962), Nr 1, S. 50 - 59.

16. Saur, Roger L., Basco, R.P.: Accelerated Electrolytic Corrosion Test and a Corrosion Analysis Procedure for the Ni-Cr Plating System.
In: Plating. East Orange, N.Y., 53 (1966), Nr 1, S. 35 - 38.

17. Хейфец В. А., Грань Т. В. Электролиз никеля. М., «Металлургия», 1975, с. 87, 171.
Chejfec, V.A., Gran', T.V.
Ėlektroliz nikelja.
Moskva: Verlag "Metallurgija", 1975; hier: S. 87, 171.
⟨Nickelelektrolyse; russ.⟩

18. Розенфельд И. Л., Фролова Л. В. «Защита металлов», 1968, 4, с. 680—684.

Rozenfel'd, I.L., Frolova, L.V.: Opredelenie tokov korrozionyych èlementov na poverchnosti metallov s gal'vaničeskimi pokrytijami. In: Zaščita metallov. Metals Protection. Moskva, 4 (1968), Nr 6, S. 680 - 684.
Engl.: Determination of the Corrosion Cell Currents on Metal Surfaces with Electroplated Coatings.
In: Protection of Metals. London, 4 (1968), Nr 6.

Stuttgart, den 3. März 1980

Übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer

Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart