

Универсальный раствор химического никелирования

Проведены исследования глицинатного раствора химического никелирования. На основании экспериментальных данных разработан состав раствора, обеспечивающий получение зеркально-блестящих покрытий сплавом никель-фосфор, легированных медью, со скоростью до 41 мкм/ч при удельной загрузке ванны до 15 дм²/л в условиях многократного корректирования.

Скопинцев В.Д., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.
ООО ПК «НПП «СЭМ.М», 127427 г. Москва,
+7(495) 978-9442, e-mail: npp-semm@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в различных отраслях промышленности все более широкое применение находят покрытия сплавом никель - фосфор, получаемые методом автокаталитического восстановления никеля и фосфора из растворов, содержащих гипофосфит, т.е. методом химического никелирования.

Эти покрытия применяются для улучшения функциональных свойств деталей из различных металлов и сплавов, а также из диэлектрических материалов. Получаемые покрытия сплавом никель-фосфор обладают такими уникальными характеристиками, как повышенная коррозионная стойкость в различных агрессивных средах, высокая микротвердость (8-10 ГПа), низкий коэффициент трения (0,1-0,2), при необходимости декоративный внешний вид. Коррозионная стойкость, твердость и износостойкость покрытий может быть существенно повышена путем их термообработки при температуре 400-600°C в течение 1 часа или низкотемпературной обработкой при 250-300°C в течение 18-24 часов без потери декоративного вида.

При этом отсутствие внешней поляризации при нанесении покрытия обеспечивает равномерность толщины осадка независимо от сложности конфигурации покрываемой поверхности.

Вместе с тем известно, что в зависимости от состава раствора и условий осаждения получаемые покрытия могут существенно различаться по составу, структуре и свойствам [1]. Покрытия могут содержать от 3 до 15% массовых фосфора. При содержании фосфора менее 5% они имеют кристаллическую структуру, при содержании более 8% аморфны. Сплавы с промежуточным содержанием фосфора включают две фазы – аморфную и кристаллическую. При этом строение никель - фосфорных покрытий слоистое; по толщине осадка отмечены колебания содержания фосфора. При последующей термообработке покрытий наблюдаются значительные изменения в их структуре и свойствах вследствие модификационных переходов α- никеля в β-никель, распада твердого раствора, выделения фосфида никеля Ni₃P[2]. Различия в структуре и составе определяют различия в свойствах получаемых покрытий.

Химические никель - фосфорные покрытия можно получать из кислых и щелочных растворов. Кислые растворы характеризуются повышенной скоростью процесса и позволяют получать гладкие, блестящие покрытия с большим по сравнению со щелочными (6 - 15 % масс.) содержанием фосфора. В таких растворах повышение pH способствует увеличению скорости осаждения и снижению содержания фосфора в осадке, однако при этом повышается вероятность самопроизвольного разло-

жения раствора [2]. Понижение pH кислых гипофосфитных растворов увеличивает стабильность раствора и позволяет более эффективно использовать буферные добавки, однако вызывает резкое снижение скорости процесса.

В щелочных растворах процесс осаждения протекает медленнее, а образующиеся покрытия отличаются повышенной пористостью и пониженной коррозионной стойкостью. Вместе с тем щелочные растворы характеризуются большей стабильностью, что связано с присутствием в них более сильных лигандов, и более высокой растворимостью продукта реакции (фосфита) в щелочной среде. Осадки, полученные из щелочных растворов, менее блестящие и содержат от 5 до 7% фосфора [2].

Таким образом, представляет интерес исследование возможности получения осадков с различным содержанием легирующего компонента из одного электролита и его влияния на свойства получаемых покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За основу был выбран глицинатный раствор химического никелирования [3]. Этот раствор, работоспособный как в кислой, так и в щелочной среде, показал наивысшую скорость осаждения и стабильность в условиях длительной эксплуатации при корректировании его состава [4]. При введении в этот раствор солей меди образуется никель - фосфорное покрытие, легированное небольшим количеством меди (до 5% масс.), обладающее улучшенными свойствами.

Содержание фосфора в покрытии определяли после растворения его в концентрированной азотной кислоте фотокolorиметрическим методом в виде фосфоромолибдатного комплекса, содержание меди – атомно-абсорбционным методом.

Эксперименты показали, что содержание фосфора в покрытии линейно увеличивается с ростом концентрации гипофосфита натрия в растворе (рис.1). Одновременное увеличение концентраций никелевого комплекса и гипофосфита способствует увеличению включения фосфора в покрытие, однако при фиксированном значении концентрации гипофосфита увеличение концентрации никелевого комплекса приводит к обеднению покрытия фосфором, тем более резкое, чем выше pH раствора (таблица).

Исходный состав раствора, г/л: гипофосфит натрия – 30, глицин – 15, стабилизаторы – 21,5. Температура 90°C, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 час.

Из таблицы видно, что снижение содержания фосфора в покрытии при повышении содержания никелевого комплекса связано с нехваткой гипофосфита на протекание суммарного процесса восстановления водорода, никеля и фосфора; в этих условиях преимущественно выделяются H₂ и Ni.

Увеличение накопления фосфора в условиях высокой концентрации гипофосфита связано со снижением осаждения никеля вследствие усиленного выделения водорода. В слабощелочной области осаждались покрытия с пониженным содержанием фосфора и слабо выраженным блеском.

Изменение содержания глицина оказывает незначительное влияние на включение фосфора. В условиях избытка никелевого комплекса и в более кислых растворах увеличение концентрации глицина, несколько затрудняя восстановление никеля, способствует повышению фосфора в покрытии до 10 – 12%.

Таблица.
Содержание фосфора в покрытии в зависимости от концентрации никелевого комплекса и pH раствора.

| C NiSO ₄ ·7H ₂ O, г/л | pH | | | | | | |
|--|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| | 4 | 4,8 | 5,4 | 6 | 6,6 | 7,4 | 8,2 |
| 7 | 12,1 | 10,8 | 10,3 | 9,8 | 9,4 | - | - |
| 14 | - | 10,0 | 8,6 | 8,5 | 8,1 | - | - |
| 21 | - | 9,2 | 8,3 | 7,6 | 7,1 | - | - |
| 28 | - | 8,7 | 8,0 | 7,1 | 6,4 | - | - |
| 35 | - | 8,5 | 7,9 | 6,9 | 6,0 | 5,4 | 4,2 |

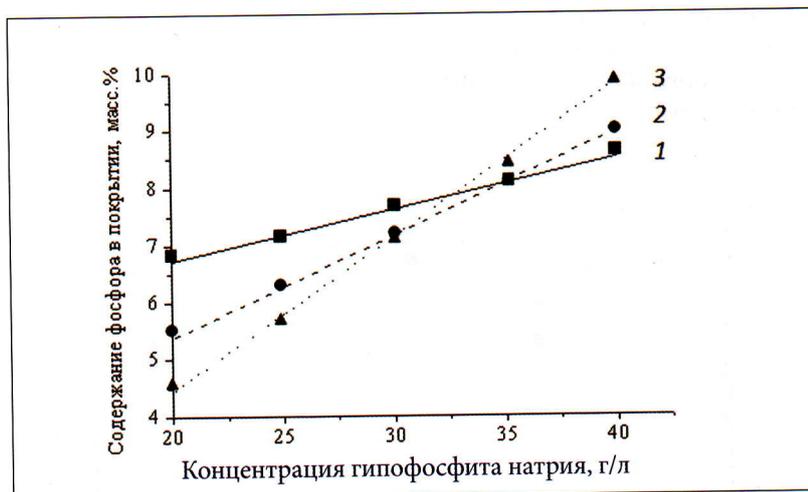


Рис. 1. Зависимость содержания фосфора в покрытии от концентрации гипофосфита натрия в растворе состава, г/л: глицин – 15, стабилизаторы – 21,5, pH 6. Содержание сульфата никеля, г/л: 1 – 21; 2 – 28; 3 – 35. Температура 90°C, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 час

Изменение температуры в пределах 84 – 96°C на содержание фосфора в покрытии сказывается незначительно (рис. 2).

Существенное влияние на накопление фосфора в покрытии оказывает продолжительность осаждения (рис. 3). Тонкие покрытия содержат небольшое количество фосфора, что связано с преимущественным осаждением никеля в процессе получения сплошной пленки на образце; факторы, способствующие увеличению скорости осаждения никеля (повышение температуры и снижение плотности загрузки), способствуют уменьшению включения фосфора в покрытие. Покрытия, полученные в течение 30-60 мин, включают 6,5 – 9% фосфора. Дальнейшее увеличение

времени осаждения приводит к снижению содержания фосфора в получаемом покрытии, что связано, по-видимому, с интенсификацией побочной реакции выделения водорода в условиях пониженной концентрации основных расходующихся компонентов раствора.

Полученные закономерности позволяют управлять составом, а, следовательно, и свойствами осаждаемого химического покрытия.

При введении сульфата меди в глицинатный раствор химического никелирования можно получать никель-фосфорные покрытия, легированные медью. Как видно из рисунка 4, содержание меди в покрытии линейно возрастает при увеличении концентрации ее соли

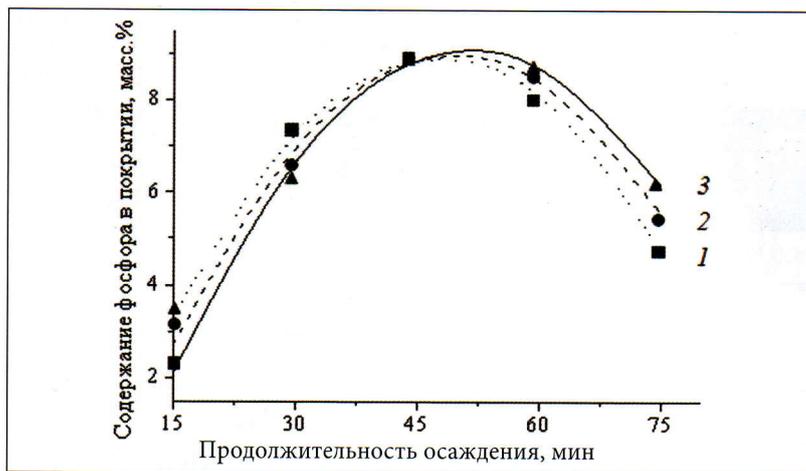


Рис. 2. Зависимость содержания фосфора в покрытии от продолжительности осаждения при различных температурах из раствора состава, г/л: сульфат никеля – 35, гипофосфит натрия – 30, глицин – 15, стабилизаторы – 21,5, рН 6,6, плотность загрузки 2,56 дм²/л. Температура: 1 - 84°C; 2 - 90°C; 3 - 96°C

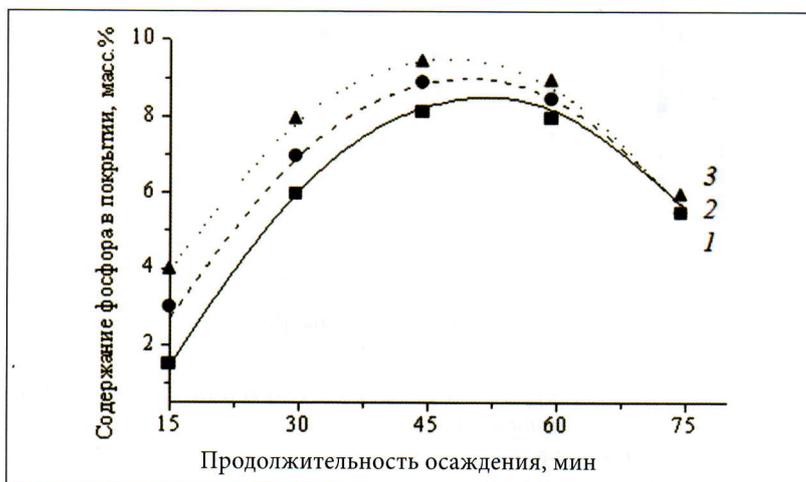


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора в покрытии от продолжительности осаждения из раствора состава, г/л: сульфат никеля – 35, гипофосфит натрия – 30, глицин – 15, стабилизаторы – 21,5, рН 6,6, при различных плотностях загрузки: 1 - 0,64 дм²/л; 2 - 2,56 дм²/л; 3 - 4,48 дм²/л.

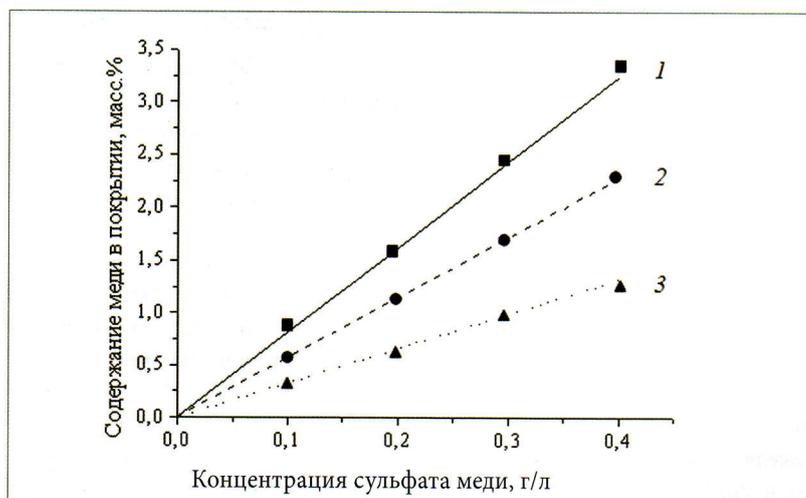


Рис. 4. Зависимость содержания меди в покрытии от концентрации ее соли в растворе, содержащем, г/л: гипофосфит натрия – 30, глицин – 15, стабилизаторы – 21,5, рН 6 при различных концентрациях сульфата никеля: 1 - 7 г/л; 2 - 21 г/л; 3 - 35 г/л. Температура 90°C, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 час

в растворе, причем тем более интенсивно, чем меньше содержание никелевого комплекса.

Содержание меди несколько увеличивается при увеличении рН и уменьшении концентрации гипофосфита. По-видимому, на включение меди в покрытие оказывает влияние конкуренция с процессами осаждения фосфора и особенно никеля. При этом изменение содержания меди в растворе практически не влияет на включение фосфора в покрытие.

Для исследования влияния меди и фосфора на защитную способность химических покрытий были проведены ускоренные коррозионные испытания в 3% растворе хлорида натрия, подкисленном до рН 3. Показано, что легирование покрытий медью в количестве 0,7 – 1,5% снижает массовые потери образцов, однако более высокое содержание меди этот эффект снижает (рис. 5). Увеличение содержания фосфора в покрытии до 7 – 9% также повышает коррозионную стойкость покрытий (рис. 6), однако дальнейшее накопление фосфора в покрытиях не приводит к увеличению их защитной способности. Покрытия, полученные из щелочного глицинатного раствора и содержавшие 4-5% фосфора, показали пониженную коррозионную стойкость.

Аналогичным испытаниям были подвергнуты и термообработанные при температуре 600°C химические покрытия, но в этом случае полученная закономерность отсутствовала: покрытия с содержанием меди от 0,5 до 3% и фосфора от 6 до 10% показали практически одинаковую коррозионную стойкость. По-видимому, при коррозии термообработанных покрытий решающая роль принадлежит не среднему по объему покрытия содержанию легирующих элементов, а состоянию поверхностного слоя.

Таким образом, эксперименты подтвердили пониженную стойкость покрытий, содержащих 4 – 5% фосфора, однако достичь повышенной защитной способности увеличением включения фосфора до 10 – 12% не удалось.

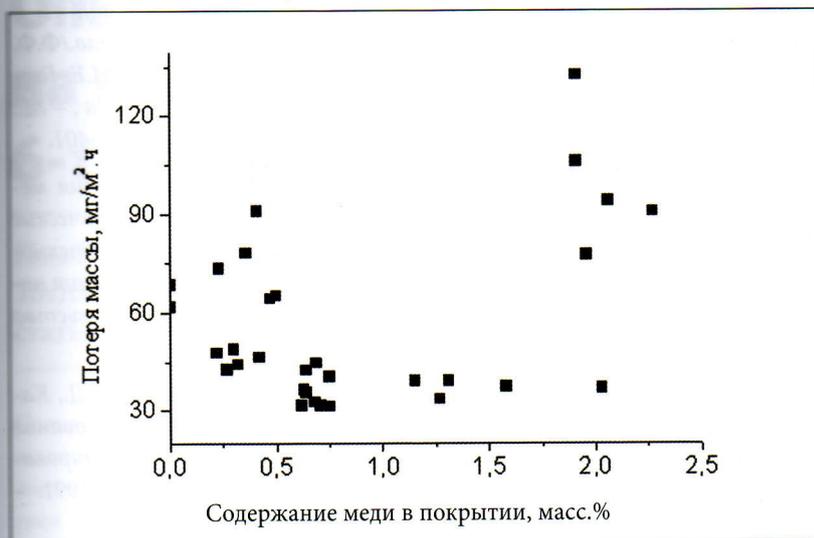


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии образцов с химическими покрытиями при испытаниях в подкисленном растворе NaCl от содержания меди в покрытии

Твердость термообработанных при 400°C никель-медь-фосфорных покрытий, содержащих от 0,5 до 3% меди и от 6 до 10% фосфора, изменялась мало и составляла 9,2 – 10,3 ГПа. При более низком включении фосфора твердость снижалась до 8 ГПа.

Таким образом, управляя величиной рН, концентрацией компонентов и продолжительностью осаждения, можно добиться получения покрытий с разным количеством легирующих компонентов. Однако более перспективным представляется получение покрытий с содержанием фосфора 7 – 9% и меди 0,8 – 1,7%, обеспечивающих высокий уровень коррозионной стойкости и твердости.

Исследованный раствор химического никелирования позволяет осуществлять многочисленные корректировки по основным компонентам и даже работать вовсе без полной замены, что выгодно с экономической и экологической точки зрения. Для решения этой задачи нами были применены два подхода: 1) оптимизация качественного и количественного состава электролита с целью создания раствора химического никелирования, сохраняющего высокую стабильность при длительной эксплуатации; 2) создание эффективных способов корректирования состава раствора, способных продлить срок его эксплуатации без ущерба качеству получаемых покрытий.

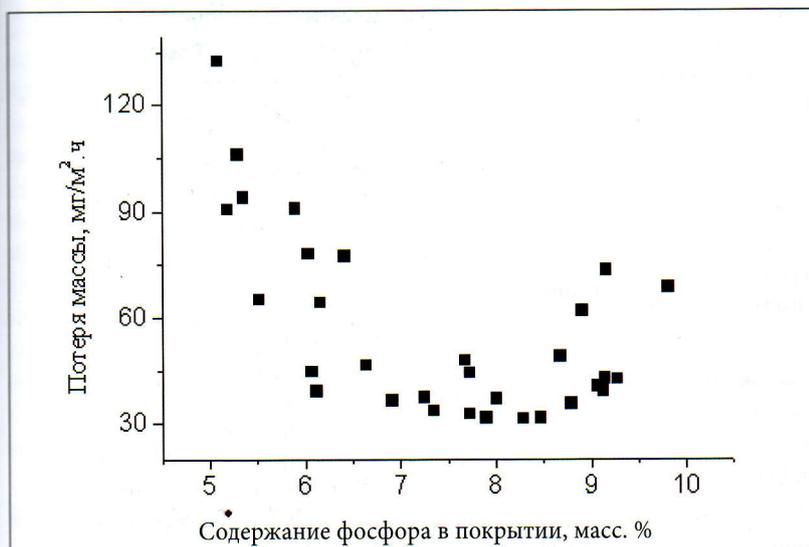


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии образцов с химическими покрытиями при испытаниях в подкисленном растворе NaCl от содержания фосфора в покрытии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили разработать раствор химического никелирования, обеспечивающий получение зеркально-блестящих покрытий сплавом никель-фосфор, легированных медью, со скоростью до 41 мкм/ч при удельной нагрузке ванны до 15 дм²/л в условиях многоразового корректирования. По скорости осаждения этот раствор сопоставим с гальваническим никелированием, и не уступает лучшим западным технологиям. Рабочая температура раствора 85-95°C, однако его стабильность сохраняется даже в условиях кратковременного кипячения раствора, что предохраняет ванну в условиях незапланированного перегрева. Вместе с тем раствор может эксплуатироваться и при температурах порядка 80°C в тех случаях, когда недопустимо применение более высоких температур для обработки таких материалов, как, например, пластмассы. Следует отметить также, что раствор работоспособен в очень широком интервале удельных нагрузок ванны, что позволяет рекомендовать его для использования как на малых предприятиях с небольшой программой, так и для металлизации высокоразвитых поверхностей, например, волокнистых и тканевых структур.

В состав электролита входят глицинатный комплекс никеля и эффективные буферные и стабилизирующие добавки; при этом он не содержит дефицитных или токсичных компонентов. Приготовление и корректировка раствора в процессе эксплуатации легко осуществляется благодаря использованию готовых концентратов.

Разработаны также два варианта корректирования состава раствора, обеспечивающие его длительную эксплуатацию. Первый вариант предусматривает введение расходомерных компонентов без охлаждения ванны с помощью концентрированных корректировочных растворов по данным анализа содержания никеля, по привесу образца-свидетеля или по толщине осажденного слоя. Он допускает накопление фосфитов в концентрации свыше 400 г/л при возможном съеме покрытия до 5,5 мкм • м² с 1 л раствора. При втором варианте

корректирования после съема покрытия 3-4 мкм • м²/л проводится осаждение избыточного количества фосфитов специальными реагентами, после чего раствор снова может использоваться с сохранением исходной скорости процесса. Такое чередование обычных корректировок состава раствора и удаления накапливающихся продуктов позволяет еще более повысить работоспособность раствора – до 15 мкм • м²/л.

Экологическая ценность процесса химического никелирования определяется отсутствием в растворе высокотоксичных компонентов, требующих специальных методов обезвреживания, и низкой концентрацией никелевых солей в эксплуатируемом и отработанном растворе.

На основе вышеописанного процесса разработана технология нанесения химических композиционных покрытий, содержащих включения дисперсных твердых частиц и обладающих повышенными коррозионными и физико-механическими характеристиками (например, покрытия Ni-P-Cr₂O₃ и Ni-P-алмаз), которые могут применяться для защиты оборудования, работающего в

условиях воздействия агрессивных коррозионных и абразивных сред.

Опыт использования разработанного технологического процесса химического никелирования в промышленных условиях показал, что наряду со снижением эксплуатационных затрат он обеспечивает дополнительные преимущества: возможность нанесения из одной ванны покрытий различного назначения на детали из разных материалов и самой сложной конфигурации, применение высоких удельных нагрузок ванны и экономию производственных площадей и оборудования.

В настоящее время освоено производство всех необходимых для проведения процесса химического никелирования концентратов под торговой маркой ЦКН-111.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунова К. М., Никифорова А. А. *Физико-химические основы процесса химического никелирования.* – М.: АН СССР, 1960. – С. 7–194.
2. Горбунова К.М., Иванов М.В. *Химические методы осаждения металлов (химическое никелиро-*

вание и кобальтирование). // В кн.: *Гальванотехника: Справ./Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др.: Под ред. А.М. Гинберга.* – М.: *Металлургия.* 1987. – С.365-401.

3. ГОСТ 9.305–84 «*Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий*» – 1985. – *Издательство стандартов.*

4. Ногин М.И., Скопинцев В.Д., Карелин А.В. // *Совершенствование процесса химического никелирования: Труды ЦНИИТМАШ,* 1991. – С. 121–130.

Сведения об авторах

Скопинцев Владимир Дмитриевич, к.т.н., главный специалист ООО ПК «НПП «СЭМ.М»; 8-903-192-24-52

Архипов Евгений Андреевич, генеральный директор ООО ПК «НПП «СЭМ.М»; 8-903-773-67-23

Смирнов Кирилл Николаевич, главный технолог ООО ПК «НПП «СЭМ.М»; 8-916-697-13-62



«СИГМА. Новосибирск» запатентовал способ нанесения сверхтонкого палладиевого покрытия на водородные мембраны

Портфельная компания новосибирского наноцентра получила патент на способ нанесения палладиевого металлического покрытия, в течение двух лет она будет разрабатывать технологию получения водородпроницаемых палладийсодержащих мембран для разделения и очистки водорода методом химического осаждения из газовой фазы PMOCVD.

Сверхчистый водород в первую очередь необходим в микро- и нанoeлектронике при производстве печатных плат, сфера его применения чрезвычайно широка (химия и нефтехимия, металлургия, пищевая, стекольная, электронная, электротехническая промышленность). **Мировой рынок получения водорода оценивается в \$100 млрд.**

Для получения водорода синтетическая газовая смесь, полученная из природного газа, прогоняется под давлением через палладиевую мембрану. Водород проходит через мембрану, а остальные газы — нет: в результате получается сверхчистый водород.

Для экономии палладия в промышленности используют не цельную мембрану, а подложку, на которую наносят слой благородного металла. Совместная ком-

пания новосибирского наноцентра и Института неорганической химии СО РАН получила патент на способ нанесения палладия: из газовой фазы сверхтонким слоем 1–5 мкм на подложку любой формы последовательно осаждают оксид циркония и палладий. Базовая подложка — это нержавеющая сталь. Если палладий нанести на неё напрямую, мембрана быстро разрушится от теплового воздействия и давления. Промежуточный слой оксида циркония сглаживает разницу в свойствах стали и палладия. Чистый водород, произведённый с помощью таких мембран, будет стоить значительно дешевле и станет более доступным для многих высокотехнологичных производств, где он необходим.

«По нашим оценкам, базовая стоимость мембраны для водорода сейчас — порядка 10–12 тысяч долларов из-за того, что там довольно толстый слой палладия, большое число отходов и дорогой технологический процесс, — прокомментировал экономические выгоды запатентованной технологии руководитель проектного офиса наноцентра «СИГМА.Новосибирск» **Юрий Логинов.** — За счёт технологии нанесения мы стараемся достичь стоимости ниже 5 тысяч долларов за квадратный метр».