

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

На правах рукописи

Скопинцев Владимир Дмитриевич

**Ресурсо- и энергосберегающие
технологии автокаталитического
осаждения покрытий на основе сплава
никель-фосфор**

05.17.03 – технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
д.х.н., профессор
Винокуров Евгений Геннадьевич

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Особенности химического осаждения никель-фосфорных покрытий	12
1.2. Механизм процесса химического никелирования	18
1.2.1. Окисление гипофосфита	19
1.2.2. Восстановление ионов никеля и водорода	23
1.2.3. Восстановление гипофосфит-иона до фосфора	35
1.2. Структура и свойства химических никель-фосфорных покрытий ..	38
1.2.1. Состав и структура	38
1.2.2. Механические свойства	47
1.2.3. Защитные и коррозионные свойства	58
1.2.4. Физические свойства	66
1.2.5. Возможные применения	70
1.3. Технология химического никелирования	74
1.3.1. Подготовка поверхности под химическое осаждение	74
1.3.2. Электролиты для осаждения никель-фосфорных покрытий	77
1.3.3. Факторы, влияющие на процесс осаждения	92
1.4. Длительная работа растворов химического никелирования	101
1.5. Получение тройных сплавов на основе никель-фосфорного покрытия	105
1.6. Получение химических композиционных покрытий	113
Выводы	117
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	119
2.1. Методика осаждения покрытий	119
2.2. Аналитические методики	120
2.3. Методы исследования свойств раствора и покрытий	125

2.4. Математическая обработка результатов экспериментов	129
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА	
СОСТАВА РАСТВОРА И УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ	134
Постановка задачи	134
3.1. Повышение стабильности растворов химического никелирования .	135
3.1.1. Влияние лигандного состава раствора на его	
стабильность и скорость осаждения покрытий	137
3.1.2. Влияние стабилизаторов на стабильность раствора и скорость	
осаждения покрытий	161
3.2. Повышение скорости осаждения химических покрытий	178
3.2.1. Влияние рН раствора на процесс осаждения покрытий	178
3.2.2. Оптимизация количественного состава раствора	186
3.3. Производительность процесса химического никелирования	197
Выводы	205
ГЛАВА 4. РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ	
НИКЕЛИРОВАНИИ	207
Постановка задачи	207
4.1. Изменение состава раствора в процессе осаждения	207
4.2. Корректирование состава раствора	211
4.3. Непрерывное корректирование и регенерация раствора	216
Выводы	225
ГЛАВА 5. ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ	
НИКЕЛИРОВАНИИ	227
Постановка задачи	227
5.1. Влияние температуры на скорость и производительность	
химического никелирования	227
5.2. Среднетемпературные растворы химического никелирования	236
5.3. Низкотемпературные растворы химического никелирования	240

Выводы	253
ГЛАВА 6. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ	
ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ . . .	
.....	255
Постановка задачи	255
6.1. Получение и свойства тройных сплавов на основе	
никель-фосфорного покрытия	256
6.1.1. Тройные сплавы с вольфрамом, молибденом и медью	256
6.1.2. Коррозионная стойкость свежесоздаваемых	
никель-фосфорных покрытий, легированных медью	264
6.1.3. Влияние термообработки на коррозионную стойкость	
никель-фосфорных покрытий, легированных медью	276
6.1.4. Физико-механические свойства никель-медь-фосфорных	
покрытий	285
6.2. Химические композиционные покрытия	287
6.2.1. Условия получения химических композиционных покрытий . . .	287
6.2.2. Эксплуатационные характеристики защитных	
износостойких композиционных покрытий	301
6.2.3. Свойства многослойных химических покрытий	316
Выводы	324
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	326
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	331
ПРИЛОЖЕНИЯ.	379
Приложение 1. Экспертные оценки для SWOT-анализа процесса	
нанесения покрытий сплавом Ni-P	379
Приложение 2. Технологическая инструкция на	
высокопроизводительный процесс химического осаждения сплава	

никель-медь-фосфор на изделия из стали, меди и её сплавов, алюминия и его сплавов	383
Приложение 3. Технологическая инструкция на процесс металлизации пластмасс	405
Приложение 4. Технологическая инструкция на низкотемпературный процесс металлизации неэлектропроводных материалов с высокоразвитой поверхностью	426
Приложение 5. Технологическая инструкция на процесс химического осаждения защитного и износостойкого композиционного покрытия никель-фосфор-оксид хрома	438
Приложение 6. Технологическая инструкция на процесс осаждения комбинированного химического покрытия с улучшенными коррозионной стойкостью, твёрдостью и износостойкостью	453
Приложение 7. Акт передачи технологии химического никелирования ФГУП ЭМЗ «Авангард»	473
Приложение 8. Акт опытно-промышленных испытаний технологии осаждения защитных химических покрытий сплавом никель-медь-фосфор в ОАО «РЭП» «Жаворонки»	474
Приложение 9. Акт опытно-промышленных испытаний технологии осаждения защитных химических покрытий сплавом никель-медь-фосфор-оксид хрома.	475
Приложение 10. Акт передачи технологической документации на процесс химического никелирования ООО ПК «НПП СЭМ.М».	476
Приложение 11. Акт внедрения технологии химического никелирования в гальваническом цехе в/ч 71330-Я.	477

ВВЕДЕНИЕ

Технология автокаталитического восстановления никеля гипофосфитом (химическое никелирование) находит всё более широкое применение в промышленности, особенно в машино- и приборостроении, для защиты изделий от коррозии и износа.

Получаемые этим методом покрытия обладают рядом достоинств, благодаря которым они постепенно вытесняют многие традиционные гальванические процессы; так, они характеризуются уникальной равномерностью покрытий на сложнопрофилированных изделиях, недостижимой другими методами, повышенными по сравнению с гальваническим никелированием функциональными характеристиками, возможностью металлизации сложных неметаллических поверхностей.

Однако распространение химического никелирования сдерживается рядом нерешённых технологических проблем, связанных с повышенными по сравнению с электроосаждением затратами химикатов и энергии на процесс нанесения покрытий: сравнительно низкой скоростью осаждения покрытий; недостаточной стабильностью используемых растворов, из-за которой периодически приходится заменять электролит, что увеличивает расход химикатов; необходимостью нагрева раствора до высоких температур, близких к 100 °С, которая вызывает повышенный расход энергии. В связи с этим представляется весьма актуальной задача разработки технологий химического никелирования, обеспечивающих высокую производительность процесса, энерго- и ресурсосбережение.

Ресурсосберегающая технология предполагает использование раствора, работоспособного в течение длительного времени без потери стабильности, и методов сохранения его оптимального первоначального состава. Решение этой задачи требует физико-химического обоснования выбора оптимального состава раствора, включая его лигандный состав и специальные стабилизирующие добавки, и условий осаждения покрытий, которые

позволят в наибольшей степени реализовать преимущества химического никелирования перед другими видами металлизации.

Энергосбережения при химическом никелировании можно достичь рациональным выбором температурного режима осаждения покрытий и использованием растворов, эффективных при пониженных температурах.

Для ресурсо- и энергосбережения важно также применение технологий химического никелирования, обеспечивающих повышенную производительность процесса нанесения покрытий ввиду снижения удельных затрат материалов и энергии на единицу получаемой продукции.

Ресурсо- и энергосбережения можно добиться не только в процессе нанесения покрытий, но и при их эксплуатации, поскольку увеличение срока службы изделий с покрытиями снижает затраты на их ремонт и восстановление. Продление срока службы покрытий требует повышения их эксплуатационных характеристик, что может быть достигнуто введением в состав химических никель-фосфорных покрытий третьего компонента – металлического (тройные сплавы) или неметаллического (композиционные покрытия).

Актуальность работы. Несмотря на значительное количество отечественных и зарубежных исследований, посвящённых химическому никелированию, в настоящее время выбор оптимального состава раствора и условий осаждения происходит в значительной степени эмпирически, отсутствуют сравнительные исследования различных известных вариантов технологии, позволяющие выбрать наиболее перспективные из них, не существует четких рекомендаций ни по технологическим аспектам, ни по критериям применимости химического никелирования для решения различных технических задач. Определение наиболее эффективных областей применения покрытий, получаемых методом химического никелирования, требует подробных исследований влияния условий их получения на функциональные характеристики. Определение этой взаимосвязи позволит

не только сделать более эффективным применение технологии химического никелирования, в том числе и в плане импортозамещения, но и наметить новые области использования покрытий для решения актуальных задач, которые ставит развитие техники.

Работа выполнена в соответствии с проектной частью Государственного задания №10.1148.2014/ГК и гранта РФФИ 15-13-00126.

Цель работы – сформулировать физико-химическое обоснование состава раствора и условий осаждения, обеспечивающих длительное высокопроизводительное автокаталитическое осаждение покрытий на основе сплава никель-фосфор и разработать энерго- и ресурсосберегающие технологии нанесения покрытий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- сформулировать физико-химические подходы для обоснования компонентного состава раствора для автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор, обеспечивающего долговременную устойчивую и высокопроизводительную эксплуатацию процесса в промышленных условиях,
- определить лигандный состав, стабилизаторы раствора и активаторы процесса, обуславливающие сочетание стабильности раствора при длительном использовании и высокую скорость автокаталитического осаждения покрытий,
- установить оптимальные условия осаждения, обеспечивающие повышенную производительность процесса и сокращение удельных затрат химикатов и энергии,
- разработать эффективные методики стабилизации оптимального состава раствора для автокаталитического осаждения покрытий при длительном использовании,

- определить составы растворов и условия осаждения, обеспечивающие высокопроизводительное автокаталитическое осаждение покрытий при пониженных температурах,

- исследовать возможности улучшения функциональных свойств покрытий сплавом никель-фосфор (коррозионную стойкость и износостойкость) введением третьего компонента с целью продления срока службы изделий.

Научная новизна.

1. Сформулирована концепция билигандного состава устойчивого раствора для высокопроизводительного автокаталитического процесса осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор за счёт образования в билигандной системе прочных комплексных соединений, обеспечивающих стабильность раствора, и отвечающих за повышение скорости осаждения менее прочных комплексных соединений, образующихся при подкислении раствора вблизи обрабатываемой поверхности, которое вызвано реакцией окисления гипофосфита.

2. Для автокаталитического осаждения покрытий предложено вводить в состав раствора бифункциональную композицию ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} , которая предотвращает протекание побочной реакции восстановления никеля в объёме раствора и оказывает ускоряющее действие на осаждение покрытий.

3. На основе концепции билигандного состава раствора и бифункциональной композиции разработан глицинатно-малонатный раствор для автокаталитического формирования никель-фосфорных покрытий, легированных медью, пригодный для длительного использования в широком интервале температур (50–95 °С), что обеспечивает снижение расхода химикатов и энергии на процесс осаждения покрытий и обезвреживание сточных вод.

4. Концепция билигандного раствора позволила разработать раствор, работоспособный при комнатной температуре, для металлизации

неметаллических материалов с развитой поверхностью с целью придания им электропроводности и высокой эффективности экранирования электромагнитных излучений.

5. Установлено, что в билигандном (глицинатно-малонатном) растворе с бифункциональной добавкой возможно увеличение единовременной загрузки раствора до 7–9 дм²/л со значительным повышением производительности процесса и понижением удельных затрат энергии и химикатов, благодаря чему достигнута повышенная эффективность процесса автокаталитического осаждения по сравнению с гальваническим никелированием и известными технологиями нанесения покрытий сплавом никель-фосфор.

6. Предложена методика стабилизации оптимального состава раствора при его длительном использовании на основании одного контролируемого параметра (массы покрытия или концентрации ионов никеля в растворе) и схема непрерывной корректировки и регенерации раствора для увеличения его жизненного цикла и снижения расхода химикатов на процесс автокаталитического осаждения покрытий и обезвреживание сточных вод.

7. Установлено влияние природы, размера и концентрации дисперсных твердых частиц, вводимых в раствор для автокаталитического осаждения покрытий сплавом никель-фосфор, на функциональные характеристики покрытий и определены условия формирования композиционных покрытий с повышенной защитной способностью, микротвёрдостью и износостойкостью; впервые получены комбинированные покрытия послойным осаждением композиционного покрытия и легированного медью никель-фосфорного покрытия с улучшенными функциональными свойствами, что обеспечивает продление срока службы изделий.

Практическая значимость и реализация результатов работы. С использованием полученных экспериментальных результатов разработаны

высокоэффективные ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор:

- высокопроизводительный процесс получения защитно-декоративных и износостойких покрытий сплавом Ni-P-Cu (до 2 мас.%) с использованием стабильного раствора длительного действия;

- энергосберегающий процесс автокаталитического осаждения покрытия на основе сплава никель-фосфор из растворов, работающих при температуре 50–70 °С;

- энергосберегающий процесс металлизации неэлектропроводных материалов с развитой поверхностью с использованием растворов, работающих при комнатной температуре;

- процесс получения композиционных покрытий Ni-P-Cr₂O₃ с повышенной защитной способностью и износостойкостью;

- процесс нанесения комбинированного покрытия послойным осаждением композиционного покрытия и покрытия Ni-P, легированного медью, с повышенной коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью.

Кроме того, предложена ресурсосберегающая схема непрерывного корректирования и регенерации раствора автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор, опробованная на лабораторной установке и обеспечивающая существенное продление срока его использования и сокращение объёма отработанных растворов.

Новизна, практическая значимость и реализация результатов работы подтверждаются актами опытно-промышленных испытаний разработанных технологий на ОАО «РЭП Жаворонки» и ООО «Прима-Инженеринг», актами передачи технологической документации ООО ПК «НПП СЭМ.М» и ФГУП ЭМЗ «Авангард», актом внедрения технологии в гальваническом цехе в/ч 71330-Я и тремя патентами Российской Федерации.

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Особенности химического осаждения никель-фосфорных покрытий

Химическим восстановлением металлов называют автокаталитический процесс осаждения компактных металлических покрытий на поверхности изделия путём взаимодействия находящихся в растворе ионов металла и восстановителя, служащего донором электронов [1]. Благодаря присутствию восстановителя в составе раствора осаждение покрытия не требует использования электрического тока; в зарубежной технической литературе используют термин «бестоковое» (electroless, stromlose) осаждение.

Начало исследованию химического восстановления металлов положили работы Бреннера и Ридделла (A. Brenner, G. Riddell), увидевшие свет после второй мировой войны [2, 3]. Менее десяти лет потребовалось для разработки (G. Gutzeit) качественного промышленного процесса химического никелирования Каниген [4-6]. В дальнейшем метод химического восстановления был реализован для осаждения никеля, кобальта, железа, палладия, платины, меди, золота, серебра, родия, рутения и сплавов на основе этих металлов, в которых легирующими компонентами могут выступать как каталитически активные, так и неактивные в индивидуальном состоянии металлы, например, вольфрам, молибден, марганец. Наибольшее применение получило химическое осаждение никеля, известное под названием химическое никелирование.

В качестве восстановителей при химическом никелировании можно использовать гипофосфит, борогидрид, боразотсодержащие соединения и гидразин.

Осаждение никеля гидразином осуществляют исключительно в щелочной среде, вводя в состав раствора лиганды, образующие прочные комплексы с никелем (тарtrat, гликолят, трилон Б или аммиак). Скорость процесса очень мала даже при высоких температурах (порядка 4 мкм/ч) [1]. Для получаемых

покрытий характерны повышенная хрупкость вследствие наличия газообразных примесей, высокие значения внутренних напряжений растяжения, высокая пористость, низкие твёрдость и коррозионная стойкость. Декоративность покрытий также низкая – цвет от тёмно-серого до коричневого.

Активно развивается технология осаждения никелевых покрытий из растворов, включающих борсодержащие восстановители: борогидрид натрия, диметиламинборан, диэтиламинборан, гидразинборан. Эти вещества являются сильными восстановителями, необходимыми для реакции в меньшем количестве, чем азот- и фосфорсодержащие восстановители, и продукты их окисления медленнее накапливаются в растворе. Включающийся в состав покрытия бор (1–7 мас.%) придаёт поверхности изделия повышенную твердость и износостойкость, высокую температуру плавления и пониженное переходное сопротивление. Твёрдость химических покрытий никель-бор в исходном состоянии составляет 6–8 ГПа, а после термообработки при температуре 350–550 °С – 11–13 ГПа. Покрытия противостоят износу (коэффициент трения со сталью составляет в присутствии смазки – 0,1–0,13), могут подвергаться сварке без применения защитной атмосферы, имеют низкое контактное электрическое сопротивление – 10–15 мОм, хорошо паяются.

Осаждение покрытий никель-бор проводят из щелочных электролитов различного лигандного состава. Скорость осаждения при температуре 20–50 °С составляет до 3 мкм/ч, при температуре 60–70 °С она повышается до 7–14 мкм/ч, а при температуре 85–97 °С может достигать 18–30 мкм/ч.

Несмотря на ценные свойства получаемых покрытий, процессы химического осаждения никеля борсодержащими восстановителями сложны в эксплуатации и не получили такого широкого применения в промышленности, как восстановление никеля с помощью гипофосфита. Поэтому в данной работе предметом рассмотрения будут процессы химического никелирования, использующие в качестве восстановителя гипофосфит-ионы.

Активные исследования механизма и условий осаждения химических

никель-фосфорных покрытий привели к разработке практических рекомендаций по их промышленному применению. В нашей стране химическое никелирование было включено в ГОСТ 9.305–84, предписывающий условия проведения операций технологических процессов нанесения покрытий [7]. В конструкторской документации оно обозначается шифрами Хим.Н и Хим.Нтв.

К настоящему времени накоплен обширный материал различных исследователей, среди которых нельзя не упомянуть классические работы К.М. Горбуновой и А.А. Никифоровой [8, 9]. Подробная сводка данных по технологии химического никелирования и свойствах получаемых покрытий дана в работе К.М. Горбуновой и М.В. Иванова [1]. Благодаря усилиям многочисленных ученых и инженеров процесс химического никелирования оказался востребованным в различных отраслях промышленности [10–13], в том числе и для осаждения покрытий на неметаллические подложки; эти вопросы освещены, в частности, в монографии М. Шалкаускаса и А. Вашкялиса [14] и обзорах [15, 16]. В современной англоязычной литературе периодически появляются обзорные публикации по отдельным аспектам химического никелирования и обобщающие работы, учитывающие накапливающийся фактический материал, в частности [17–20]. К сожалению, в современной отечественной литературе, несмотря на активную деятельность различных исследователей, обзорные материалы практически отсутствуют.

Процесс химического восстановления металлов протекает до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы металла и восстановитель, поэтому возможно получение покрытий любой толщины. В этом заключается принципиальное отличие химического восстановления металлов от иммерсионного метода нанесения менее отрицательного металла на поверхность более отрицательного, при котором последний дает электроны на восстановление, и процесс осаждения прекращается, как только основа полностью покрывается осаждающимся металлом [1].

Важной особенностью процесса химического никелирования является то,

что наносить покрытия можно только на каталитически активную поверхность. Такими свойствами обладают металлы семейства железа: железо, никель, кобальт, а также родий и палладий. Другие металлы можно активировать различными способами (глава 1.3).

При наличии каталитической поверхности процесс осаждения металла протекает только на ней и не затрагивает объем раствора. Однако проведение процесса с отклонениями от правильного технологического режима может привести к появлению в растворе мелкодисперсных частиц металла, которые инициируют нежелательную реакцию в объеме и на стенках ванны [21, 22]. При этом ухудшается качество покрытия, а раствор выходит из строя. Для предотвращения объемной реакции в состав раствора вводят стабилизаторы – органические или неорганические вещества, которые устраняют или задерживают во времени разложение раствора [1, 8]. Большой стабильности раствора способствует также введение в раствор неорганических или органических лигандов, образующих комплексные ионы с осаждаемым металлом [1, 8, 14]. Необходимость сохранения стабильности раствора в процессе его длительного использования является важнейшей особенностью процесса химического никелирования.

Поскольку стабилизация раствора должна приводить к некоторому снижению скорости осаждения и на подлежащей покрытию поверхности, для компенсации этого влияния в раствор вводят вещества, выполняющие роль «ускорителей» [1]. Существенное влияние на процесс осаждения оказывает кислотность используемого раствора, поэтому в его состав также вводят буферные добавки для поддержания оптимального значения pH. Нередко лиганды одновременно выполняют функции буферных соединений [1, 8]. Таким образом, растворы для химического восстановления металлов многокомпонентны (обычно содержат 5–7 компонентов).

В процессе осаждения происходит снижение в растворе концентраций основных компонентов и накопление продуктов окисления восстановителя. Эти

процессы приводят к нарушению оптимальных соотношений между компонентами раствора, снижению скорости осаждения, изменению состава и свойств получаемых покрытий. Поэтому длительное использование процесса нанесения покрытий сопровождается периодической или непрерывной корректировкой по результатам анализа состава раствора или с использованием таких показателей, как рН, окислительно-восстановительный потенциал, спектрофотометрические данные и пр. [8, 14]. Особенность химического никелирования заключается в необходимости гораздо более частой корректировки состава раствора по сравнению с процессами электроосаждения металлов.

Возможность самопроизвольного осаждения металла на металлических поверхностях предъявляет особые требования к материалам, из которых изготавливается ванна химического никелирования. Обычно для предотвращения осаждения металла корпус реактора футеруют неэлектропроводным материалом – полипропиленом, фторопластом, кислотостойкой эмалью. Разработана также анодная защита стального или титанового корпуса [23–27]; этот приём использован и в промышленных автоматизированных установках химического никелирования [28–33].

Введение гипофосфит-ионов в состав электролита не только обеспечивает сравнительно высокую скорость осаждения покрытия, но и обеспечивает изменение его свойств благодаря включению фосфора (от 2 до 15 мас.% в различных условиях). Образующееся покрытие обладает сложной аморфной слоистой структурой переменного состава, состоящей из никеля и фосфора, соотношение которых сильно зависит от условий осаждения. Получаемые покрытия менее пористые, чем никелевые покрытия, полученные гальваническим методом, и обладают более высокой коррозионной стойкостью, твёрдостью и износостойкостью, причём эти свойства усиливаются при термообработке покрытий. Химические никель-фосфорные покрытия можно осаждать из кислых и щелочных растворов различного лигандного состава

(глава 3). Скорость химического восстановления определяется специфическим соотношением компонентов раствора, экспоненциально зависит от температуры и возрастает с повышением pH (в кислых растворах).

По сравнению с гальваническими процессами химическое никелирование обладает рядом преимуществ и недостатков. Среди достоинств процесса химического никелирования можно выделить:

1) главным достоинством химически осажденных покрытий, благодаря которому они во многих случаях являются незаменимыми, является уникальная равномерность покрытия на деталях самой сложной конфигурации, которой невозможно добиться при использовании других способов металлизации;

2) покрытия можно наносить не только на металлические, но и на разнообразные неэлектропроводные неметаллические изделия, придавая поверхности новые физические и химические свойства;

3) легирование никеля фосфором и другими компонентами придаёт покрытиям особые свойства, в частности, повышенную коррозионную стойкость и износостойкость;

4) осаждение не требует затрат электроэнергии;

5) растворы для химического восстановления металлов допускают повышенную одновременную загрузку деталей в раствор, что создаёт возможность металлизации порошковых, волокнистых и тканевых материалов с высокоразвитой поверхностью;

6) растворы для химического восстановления металлов обычно содержат компоненты в концентрациях на порядок меньших, чем электролиты для электроосаждения металлов, поэтому унос химикатов с промывными водами существенно ниже.

К недостаткам технологии химического никелирования, затрудняющим её широкое промышленное применение, можно отнести:

1) скорость химического нанесения никелевого покрытия ниже, чем гальванического никелирования;

2) в процессе осаждения необходимо неукоснительно соблюдать технологические режимы, поскольку отклонение состава раствора, его кислотности и температуры от оптимальных значений не только ухудшает качество покрытий, но и может привести к полному выходу электролита из строя;

3) основные компоненты раствора – соль металла и восстановитель – расходуются в процессе осаждения покрытия, что приводит к изменению технологических параметров процесса в ходе его протекания и изменению свойств получаемых покрытий при длительном использовании раствора, поэтому корректирование состава раствора для химического осаждения необходимо проводить гораздо чаще, чем гальванических электролитов;

4) растворы для химического восстановления металлов многокомпонентны, что затрудняет контроль состава раствора в процессе осаждения;

5) в процессе нанесения покрытий наряду с металлом выделяется водород, поэтому часть восстановителя расходуется неэффективно;

6) в процессе осаждения накапливаются продукты окисления восстановителя, поэтому их надо периодически выводить из раствора, прерывая процесс осаждения, или сливать отработанный раствор в стоки и заменять его новым, что приводит к повышенному расходу химикатов;

7) растворы химического никелирования в силу своей термодинамической неустойчивости могут подвергаться разложению (объемная реакция), что определяет их ограниченный срок службы и повышенный расход реактивов.

1.2. Механизм процесса химического никелирования

При химическом никелировании на каталитически активной поверхности одновременно протекает выделение никеля, фосфора и водорода, а также служащее источником электронов для процессов восстановления окисление гипофосфит-ионов.

1.2.1. Окисление гипофосфита

Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 и её соли являются сильными восстановителями; у фосфористой кислоты H_3PO_3 восстановительные свойства выражены в меньшей степени. Величины стандартных электродных потенциалов реакций с участием этих восстановителей приведены в таблице 1.1.

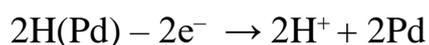
Таблица 1.1. Стандартные электродные потенциалы реакций с участием H_3PO_2 и H_3PO_3 в кислых растворах [34].

№№ п/п	Электродная реакция	Стандартный потенциал E^0 , В (отн.в.э.)
1	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,365
2	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,508
3	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,248
4	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,391
5	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,454
6	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,502
7	$\text{H}_2\text{PO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_{\text{кр.}} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,419
8	$\text{H}_2\text{PO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,467
9	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,499
10	$\text{H}_2\text{PO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,446
11	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_3$	+0,380

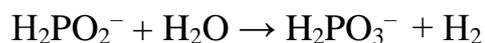
Фосфорноватистая кислота практически устойчива в отсутствие окислителей [35, 36], однако в присутствии соответствующих катализаторов (Cu, Ni, Pd и др.) полностью проявляется её восстановительная способность.

Электрохимически анионы фосфористой и фосфорноватистой кислот практически не окисляются на аноде, за исключением палладиевого электрода

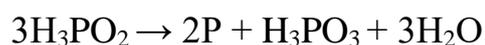
[37]. Выдвинуто предположение [36], что механизм окисления гипофосфита проходит через стадию каталитической дегидрогенизации и последующей электрохимической ионизации атомарного водорода:



Кинетика анодного окисления гипофосфитов была исследована методом снятия поляризационных кривых в ацетатном растворе с добавками мочевины и фторида аммония на различных электродах из металлов, катализирующих процесс химического никелирования, а также каталитически неактивных [38]. Показано, что фосфор ускоряет разложение гипофосфита по суммарной реакции:



На поверхности металла возможна также реакция диспропорционирования:



Механизм реакции разложения гипофосфита с образованием фосфита и водорода исследован различными учёными [39-46]. Еще А. Н. Бах предполагал, что выделяющийся в процессе разложения водород образуется исключительно из воды [39]:



Н. Wieland и А. Wingler предположили [40], что разложение гипофосфита происходит за счёт дегидрирования фосфорноватистой кислоты, при котором выделение водорода происходит как из атома водорода, связанного непосредственно с фосфором, так и из группы ОН фосфорноватистой кислоты или, что то же, из воды, ввиду быстро протекающего обмена водорода из

группы ОН фосфорноватистой кислоты с водой. Для проверки этого предположения. W. Franke и J. Mönch провели специальные исследования с использованием в качестве индикатора дейтерия, который вводился в молекулу гипофосфита или в молекулу воды [41]. Они пришли к заключению, что выделяющийся при реакции водород действительно происходит наполовину из группы ОН и наполовину из водорода, связанного с фосфором. При повышенной концентрации гипофосфита предполагается возможность одновременного отщепления обоих атомов водорода, связанных с фосфором.

Не исключена также возможность того, что водород, непосредственно связанный с фосфором, и водород, находящийся в группе ОН, в момент отщепления принимают различное участие в восстановлении никеля. Возможно, низкий коэффициент использования гипофосфита в процессе химического никелирования обусловлен именно различием действия различно связанных с фосфором атомов водорода на ионы никеля [45].

G. Gutzeit предположил [4, 5], что взаимодействие гипофосфита с соединениями, используемыми в качестве буферных добавок, приводит к ослаблению связи между фосфором и непосредственно связанными с ним атомами водорода, что способствует ускорению разложения гипофосфита и интенсификации процесса химического никелирования. А. Brenner высказал гипотезу [42, 43] о том, что ионы органических соединений образуют с ионами гипофосфита анионы комплексных гетерополярных кислот, восстановительное действие которых сильнее, чем у гипофосфита. При рассмотрении поведения соединений фосфора необходимо также учитывать их склонность к образованию многочисленных комплексов с катионами, отмеченную у гипофосфитов, фосфитов, метафосфатов и других анионов [44].

Для рассмотрения окисления гипофосфита в рамках процесса химического никелирования, обязательным условием протекания которого является наличие каталитической поверхности, важным фактором является гетерогенность процесса. Самопроизвольное протекание процесса возникает

только на некоторых металлах, в основном представителях VIII группы Периодической системы. Эти металлы также известны как катализаторы реакций гидрирования-дегидрирования. Наличие каталитической поверхности должно учитываться как в механизме окисления гипофосфита, так и в механизме реакций восстановления никеля, водорода и фосфора, протекающих за счёт выделяемых гипофосфитом электронов. Более того, нельзя разделять процессы окисления гипофосфита и восстановления никеля, поскольку в процессе химического никелирования они взаимосвязаны и оказывают взаимное влияние друг на друга. Как указывает К.М. Горбунова [45], молекулы восстановителя взаимодействуют с ионами металла не непосредственно, а с использованием катализатора в качестве переносчика электронов; кроме того, необходимо учитывать наличие в растворе комплексообразующих агентов, буферов, стабилизаторов и ускорителей, которые способствуют установлению на поверхности катализатора сложных адсорбционных равновесий. К тому же восстановление металла реализуется не на поверхности индивидуального металла, а на двухкомпонентном сплаве никель-фосфор.

Е.И. Рябина полагает [46], что введенные в раствор добавки, адсорбируясь на поверхности электрода, не изменяют механизма окисления гипофосфит-иона, а влияют лишь на скорость процесса. Каталитическое действие добавки проявляется в смещении стационарного потенциала в отрицательную область и ускорении реакции, ингибирующее действие – в сдвиге потенциала в положительную сторону путём блокировочного механизма и замедлении реакции. На каталитическую активность поверхности в реакции анодного окисления гипофосфита оказывают существенное влияние поляризующие свойства гетероатома и функциональных групп, свойственное серосодержащим добавкам, и комплексообразующие свойства, присущие азотсодержащим. Для серосодержащих добавок установлено, что чем более эффективным ингибитором они являются в области больших концентраций, тем сильнее их активирующее действие при малых концентрациях,

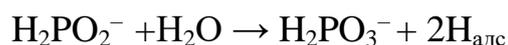
обусловленное поляризующим воздействием на связь Р–Н в гипофосфит-ионе. Адсорбция азотсодержащих добавок сопровождается комплексообразованием с ионами никеля, приводит к ускорению параллельной реакции осаждения фосфора и изменению состава покрытия. Увеличение содержания фосфора способствует росту каталитической активности поверхности.

1.2.2. Восстановление ионов никеля и водорода

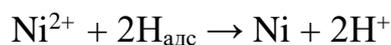
Поверхностная реакция состоит из нескольких основных последовательно протекающих элементарных стадий: 1) диффузия реагентов к поверхности; 2) адсорбция реагентов на поверхности; 3) химическая реакция на поверхности; 4) десорбция продуктов с поверхности; 5) диффузия продуктов от поверхности в объём раствора.

Для объяснения химического восстановления никеля гипофосфитом предложены 4 принципиально различных механизма [17, 47].

Первую попытку рассмотрения механизма восстановления никеля гипофосфитом предприняли А. Brenner и G. Riddell [2–5, 48, 49]. Они полагали, что восстановителем никеля является атомарный водород, генерируемый реакцией воды с гипофосфитом и адсорбированный на поверхности:



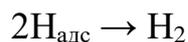
Адсорбированный атомарный водород восстанавливает ионы никеля на каталитической поверхности:



Суммарную реакцию восстановления никеля можно представить уравнением:

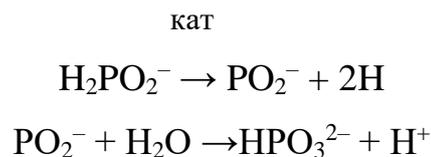


Выделение газообразного водорода, которое всегда сопутствует выделению никеля, объясняется рекомбинацией двух атомов водорода:

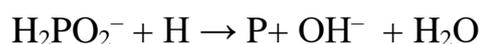


Описанные представления, однако, не согласуются с опытными данными по соотношению между реагирующими ионами никеля и гипофосфита.

G. Gutzeit, уточняя эту концепцию, приписывает образование атомарного водорода дегидрогенизации гипофосфит-аниона с образованием сначала метафосфит-иона, а затем ортофосфит-иона и катиона водорода [49–52]:

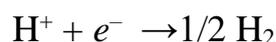


Побочная реакция между гипофосфитом и атомарным водородом приводит к образованию элементарного фосфора:



Этот механизм, получивший поддержку различных исследователей и согласующийся с экспериментальными данными [53, 54], всё же не объясняет некоторые явления, в частности, то, что стехиометрический коэффициент использования гипофосфита всегда меньше 50%.

K. Müller [55] и Ишибаши [56] на основании термодинамических расчётов высказали предположение о том, что никель восстанавливается электронами, образующимися при взаимодействии гипофосфита с водой, а выделение водорода является независимо протекающей параллельной реакцией:



C. de Minjer и A. Brenner предполагают [57], что вторая стадия процесса – восстановление никеля – включает этап активирования ионов никеля за счёт энергии, передаваемой ионами водорода, разряжающимися на катализирующей

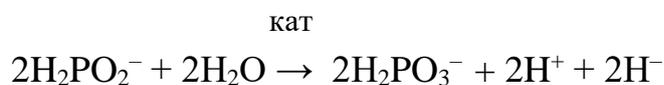
поверхности при разложении гипофосфита; активированные таким путём ионы никеля оказываются способными реагировать с гипофосфитом.

А.А. Сутягина, К.М. Горбунова и М.П. Глазунов, исследовав изотопный состав водорода, выделяющегося в процессе химического никелирования, показали [58], что в отсутствие ионов никеля при взаимодействии гипофосфита с водой 50% выделяющегося водорода образуется из связи Р–Н, а 50% – из связи Р–ОН молекулы гипофосфита, тогда как в присутствии ионов никеля водород в основном выделялся при разрыве связи Р–Н.

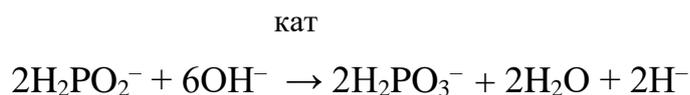
Представления о решающей роли в механизме процесса атомарного водорода, возникающего при взаимодействии гипофосфита с водой, объясняет температурные условия и наличие катализирующей поверхности, необходимой для наиболее медленной стадии разложения гипофосфита водой. С этим механизмом согласуется и экспериментально определенное влияние рН на скорость осаждения, сопряжённость выделения никеля и водорода и включение фосфора в покрытие. Известно, что при использовании гипофосфита в кислых растворах при рН<4 процесс тормозится до полного его прекращения; в процессе осаждения происходит подкисление раствора [45].

Второй механизм, объясняющий поведение гипофосфита образованием гидрид-ионов, был предложен Р. Hersch [59] и уточнен R.M. Lukes [60].

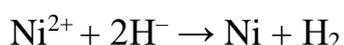
В кислых растворах первая стадия механизма включает реакцию воды с гипофосфитом на каталитической поверхности с образованием Н⁺ и Н⁻:



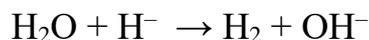
В щелочной среде:



Реакция восстановления ионов никеля выглядит в этом случае следующим образом:



Гидрид-ион H^- также может реагировать с катионом водорода (в кислой среде) или с водой (в щелочной среде):

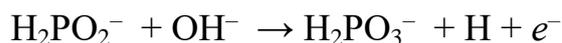


R.M. Lukes считает [60], что водород, образующийся в виде гидрид-иона, первоначально был связан с фосфором в гипофосфите. Это объясняет и соосаждение фосфора. Гидридный механизм удовлетворительно объясняет совмещенное восстановление никеля и водорода. Однако согласно гидридной теории, коэффициент использования гипофосфита всегда менее 50 %, что противоречит наблюдениям [61].

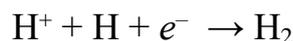
Представления об образовании гидрид-иона при химическом никелировании были подвергнуты сомнению Т.В. Ивановской и К.М. Горбуновой [62]. По их мнению, электроны для восстановления никеля при проведении процесса в щелочных растворах образуются в результате превращения адсорбированных гидроксид-ионов в адсорбированный радикал, который окисляет ион гипофосфита, освобождая из молекулы атом водорода, находящийся в связи P–H. Таким образом, в результате 100 % использования электронов на реакцию восстановления никеля на 1 атом металла расходуется 2 молекулы гипофосфита:



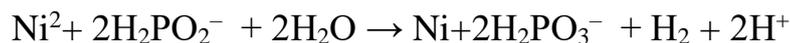
К аналогичному выводу приходят А.А. Никифорова и Г.А. Садаков [63], полагая, что механизм процесса химического никелирования одинаков как в кислых, так и в щелочных растворах, включая в качестве первой стадии взаимодействие гипофосфита с водой, которое сопровождается диссоциацией молекулы воды на ионы H^+ и OH^- . Образующийся гидроксид-ион перемещается на место разрыва связи P–H в молекуле гипофосфита, в результате чего происходит выделение атомарного водорода и электрона:



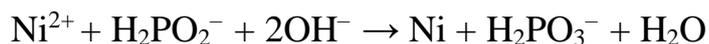
Такому перемещению способствует ослабление связи Р–Н, вызванное адсорбцией иона гипофосфита на каталитической поверхности; причём при адсорбции ион гипофосфита обращён к поверхности положительным концом, т.е. атомами водорода. Водород, выделяющийся согласно реакции



происходит на 50 % из молекулы воды и на 50 % из связи Р–Н молекул гипофосфита. Подкисление раствора возникает за счет протона, выделяющегося при диссоциации воды. Суммарная реакция также предполагает затрату 2 молекул гипофосфита на восстановление 1 иона никеля:



Третий механизм – электрохимический, был первоначально предложен А. Brenner и G. Riddell [2, 3] и в дальнейшем уточнен другими исследователями [64–72]. Они указывали на возможность образования гальванического элемента, в котором анодом является водородный электрод, а катодом металл. Согласно А. Brenner [48], электроны переходят от катализирующего реакцию металла к ионам никеля, а возвращаются в катализирующий металл посредством гидроксид-ионов в щелочной среде или радикалов OH , которые возникают в результате реакции взаимодействия воды с радикалом H_2PO_2 , образующимся непосредственно на металле. Суммарное уравнение имеет вид:

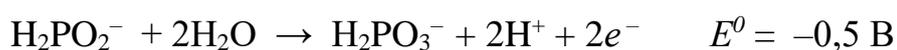


Представления о работе локальных гальванических элементов, возникающих в результате неоднородности исходной поверхности, а затем неоднородности в химическом составе покрытия, также были сделаны

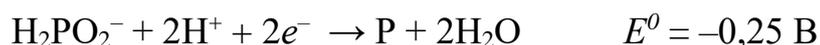
W. Machu и S. El-Gendi [73].

Согласно теории смешанного потенциала на поверхности металла протекают сопряжённые реакции анодного окисления восстановителя и катодного восстановления ионов металла. Первая реакция создаёт отрицательный потенциал, достаточный для восстановления ионов металла. Поскольку скорость анодного окисления зависит от свойств металла электрода, то и скорость всего процесса определяется электрокаталитическими свойствами металла по отношению к реакции анодного окисления восстановителя, т.е. рассматриваемый автокаталитический процесс представляет собой частный случай электрокатализа [14].

При химическом никелировании анодной реакцией является взаимодействие между водой и гипофосфитом, приводящее к высвобождению электронов:



Катодные реакции используют выделяющиеся электроны:



Согласно этому механизму выделение газообразного водорода при химическом никелировании является результатом побочной реакции.

М. Рауповић первым применил [64] к химическому никелированию теорию смешанного потенциала, которая интерпретирует различные электрохимические процессы, например, коррозионные, как совокупность парциальных катодных и анодных реакций. Процесс рассматривается как наложение катодных и анодных реакций при смешанном потенциале (потенциале осаждения), и скорость химического осаждения определяется из парциальных поляризационных кривых анодных и катодных процессов (рис. 1.1). При этом скорость анодной реакции независима от катодных реакций,

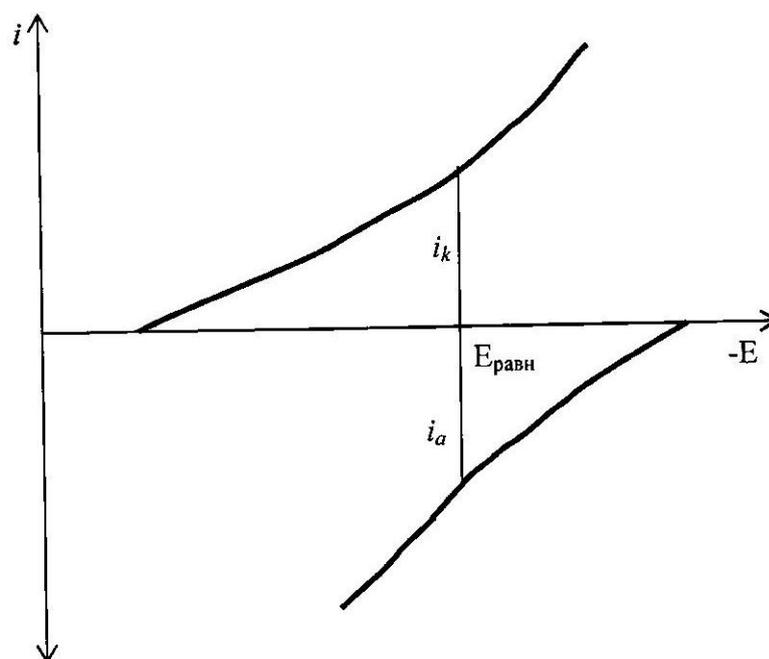


Рис. 1.1. Сопряжение катодных и анодных реакций согласно теории смешанного потенциала [14] (пояснения в тексте).

протекающих одновременно на катодной поверхности, а скорости отдельных реакций зависят только от электродного (смешанного) потенциала [19, 65, 66].

Парциальные анодная и катодные реакции для химического никелирования обычно записываются так:

Анодное окисление гипофосфита:



Катодные реакции:



При устойчивом равновесном (смешанном) потенциале $E_{\text{равн}}$ скорость осаждения равна скорости окисления гипофосфита и сумме скоростей катодных реакций:

$$i_{\text{осажд}} = i_{\text{окисл}} = i_{\text{Ni}} + i_{\text{H}} + i_{\text{P}}$$

Теория смешанного потенциала позволяет использовать экспериментально полученные поляризационные кривые, по которым находят скорости катодного и анодного процессов $i_k = i_a$ и соответствующий им потенциал $E_{равн}$. Если поляризационные кривые описываются уравнением Тафеля, то значения потенциала $E_{равн}$ и скорости сопряжённого процесса $i_{осажд}$ можно получить экстраполяцией прямых $lgi - E$ до их пересечения.

Следует отметить, что данные кинетического анализа отдельных стадий, составляющих процесс осаждения никель-фосфорных покрытий, в частности, зависимость скорости от потенциала, согласуются с закономерностями электрохимического процесса, контролируемого электродной реакцией переноса заряда [67, 71].

Возможность использования электрохимических измерений для трактовки процесса химического никелирования привлекает многих исследователей. Однако, как оказалось, смешанный потенциал и соответствующий ему ток далеко не всегда согласуются с реально наблюдаемым потенциалом и скоростью осаждения покрытия, поэтому применимость теории смешанного потенциала к химическому никелированию вызывает дискуссию. Так, электрохимический механизм подразумевает, что концентрация ионов никеля должна оказывать существенное влияние на скорость осаждения, что не подтверждается экспериментально. Однако ещё G. Gutzeit [50–52] показал, что скорость осаждения имеет первый порядок по гипофосфиту и нулевой по ионам никеля. L.M. Abrantes и др. [74–76] электрохимическими измерениями показали, что теория смешанного потенциала неспособна описать эту систему. В ряде случаев обнаружено влияние сопряженных электрохимических реакций друг на друга, т.е. они перестают быть независимыми (аддитивными) [77].

С.Н. de Minjer экспериментально проверила и подвергла сомнению применимость теории смешанного потенциала к химическому никелированию, проводя анодные и катодные реакции на отдельных электродах [78]. Анодное

окисление гипофосфита происходило на никелевом электроде или Ni-P электроде, помещённом в гипофосфитный раствор, не содержащий ионов никеля, а восстановление никеля протекало на никелевом электроде или Ni-P электроде, находящемся в растворе, содержащем соль никеля, но свободном от ионов гипофосфита (рН 4,2).

I. Ohno и др. [79] использовали поляризационные методики для исследования анодного окисления гипофосфита в щелочных растворах на различных металлах. На никелевом электроде анодный ток возрастал при увеличении содержания гипофосфита в растворе и при увеличении рН (при постоянной концентрации гипофосфита); при этом происходило смещение потенциала в отрицательную сторону. Смещение потенциала в более положительную сторону приводило к снижению выделения водорода вплоть до полного его прекращения. Аналогичные поляризационные кривые получены при химическом никелировании в слабокислых растворах (рН 6) [80]. Достижение максимального значения анодного тока сопровождается резким смещением потенциала, которое указывает на возможность формирования на поверхности электрода пассивирующей пленки. Сравнение скорости осаждения, рассчитанной по поляризационным кривым, с данными весовых измерений показало, что рассчитанное значение существенно меньше, чем полученное взвешиванием, что указывает на неприменимость электрохимического механизма в условиях смешанного потенциала к осаждению никель-фосфорных покрытий [80].

Электрохимические поляризационные измерения, проведенные в глицинатном растворе химического никелирования [81], показали, что каталитическое окисление гипофосфита водой на поверхности никель-фосфорного сплава не зависит от потенциала, что указывает на чисто химическую природу реакции. При низкой скорости осаждения (2–4 мкм/ч) электрохимическая реакция окисления гипофосфита играет решающую роль в автокаталитическом процессе. При увеличении интенсивности процесса

разница между скоростями образования сплава и окисления гипофосфита возрастает вследствие того, что трудно оценить истинную величину окисления (реакция выделения сплава тормозит анодный процесс), а также из-за участия химических реакций в каталитическом процессе. Возрастающая активность никель-фосфорного электрода вследствие положительной поляризации указывает на значительную роль промежуточных продуктов (интермедиатов) каталитического процесса.

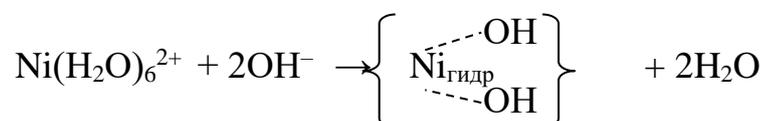
По мнению авторов [80] теория смешанного потенциала применима только к тем системам, где восстановление ионов металла и окисление восстановителя электрохимически осуществимо при значении потенциала, соответствующем смешанному. Если восстановитель не окисляется электрохимически при таком потенциале, как это происходит в случае гипофосфита, преобладает химический механизм, т.е. имеется хотя бы одна стадия процесса, скорость которой зависит только от концентраций реагентов, но не зависит от потенциала.

Несмотря на это заключение, многочисленные современные исследователи используют данные вольтамперометрических измерений для трактовки процесса химического никелирования [20, 82–85].

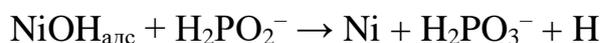
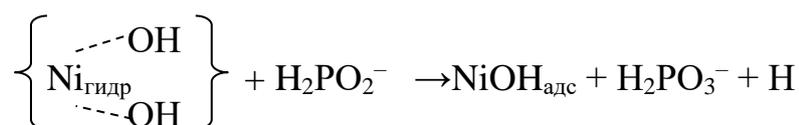
Четвёртый механизм, предложенный P. Cavalotti и G. Salvago [86–88] и поддержанный калориметрическими исследованиями J.P. Randin и H.E. Hintermann [89], основан на представлениях о восстановлении никеля гипофосфитом за счёт непосредственного взаимодействия восстановителя с гидратированными соединениями металла, присутствующими на поверхности в коллоидном состоянии [86, 89, 90]. Сначала происходит ионизация воды на каталитической поверхности:



Затем гидроксид-ион связывается с гидратированным катионом никеля:



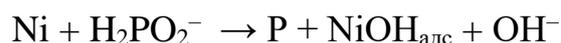
Далее гидролизированный никель реагирует с гипофосфитом:



Атомы водорода, образующиеся по двум последним реакциям, происходят из Р–Н связей гипофосфита. Они могут реагировать с выделением газообразного водорода:

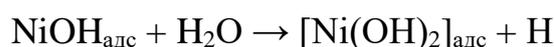


При этом G. Salvago и P. Cavalotti предполагают [86] прямое взаимодействие каталитической никелевой поверхности с гипофосфитом, приводящее к образованию фосфора, соосаждающегося с никелем:

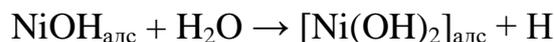
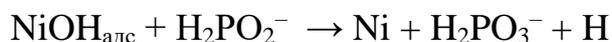


Возможность этой реакции зависит от природы металла: с никелем она имеет место, а медь, серебро и палладий могут восстанавливаться без соосаждения с фосфором.

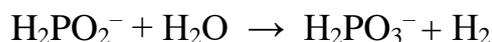
Согласно реакционной схеме, предложенной G. Salvago и P. Cavalotti [86], гидролизированные частицы никеля могут взаимодействовать с водой:



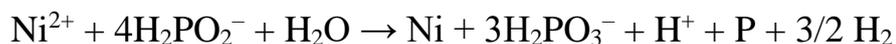
Таким образом, возможно протекание конкурирующих реакций:



В схему можно включить и взаимодействие гипофосфита с водой, приводящее к выделению газообразного водорода:



Согласно [71] суммарную реакцию можно представить в виде:



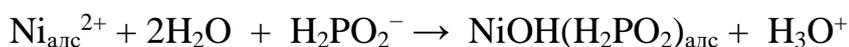
Под промежуточной частицей $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ G. Salvago и P. Cavalotti понимают не гидроксид никеля, а частицу, образованную ионами OH^- , слабо связанными в координационной сфере $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. Если OH^- -ионы связаны с никелем прочно, они теряют способность реагировать с гипофосфитом, и гидроксид никеля проявляет ингибирующее влияние на процесс осаждения. Адсорбция гидролизированных частиц на активной поверхности, вероятно, увеличивает лабильность координационных связей.

Реакционный механизм, предложенный G. Salvago и P. Cavalotti, объясняет и наблюдения относительно природы газообразного водорода, выделяющегося в реакции между водой и гипофосфитом [41, 58].

Отстаивая точку зрения о важной роли адсорбированных ионов никеля, делающих возможным взаимодействие ионов OH^- с адсорбированным гипофосфитом [87, 88], P. Cavalotti указывает [90, 91], что химическое осаждение происходит в обратимых условиях, тогда как восстановление при электроосаждении необратимо. Он полагает, что химическое осаждение протекает тогда, когда редокс-реакция установилась на каталитической поверхности; электроны переходят между восстановителем и окислителем, адсорбированными на поверхности с образованием мостикового интермедиата. Электродный потенциал является компромиссным и определяется протеканием этой реакции, и его изменение связано со скоростью осаждения, но это не служит доказательством существования на поверхности электрохимического механизма с макроскопически определёнными катодным и анодным процессом. Теория смешанного потенциала не может объяснить ни тот факт, что водород выделяется наполовину из воды, а наполовину из гипофосфита [58], ни различное поведение разных металлов при электроосаждении и химическом осаждении [92].

По мнению P. Cavalotti [93], взаимодействие ионов никеля и гипофосфита с поверхностью никеля происходит с образованием кластеров различного размера. Образование интермедиатов, содержащих NiOH -группу, которые

необходимы для восстановления никеля, способствует переходу ОН-группы к H_2PO_2^- , что облегчает ее окисление до H_2PO_3^- [87, 88]. Этот механизм удовлетворяет экспериментальному наблюдению [58]. Возможность образования NiOH^+ в растворе определяется величиной pK_A Ni^{2+} [94]. Предполагается, что NiOH^+ при образовании в растворе стабилизируется образованием комплекса с никелем и гипофосфитом. Начальная стадия включает реакцию адсорбированных катионов никеля с гипофосфит-анионом и молекулой воды:



Структура с минимальной энергией поверхностных частиц $\text{NiOH}(\text{H}_2\text{PO}_2)_{\text{адс}}$, по мнению авторов [93], отвечает кластеру Ni_8 , причем обе реагирующие с Ni^{2+} частицы локализованы на вицинальных позициях, что делает систему реакционноспособной. Предприняты и другие попытки квантово-механических расчетов состояния никелевой поверхности в процессе химического осаждения [95–102].

С механизмом осаждения, включающим образование мостиковых интермедиатов никеля с гипофосфитом, хорошо согласуются данные по осаждению тройных сплавов, закономерности которых существенно отличаются от результатов, полученных при электроосаждении сплавов, и не могут быть объяснены установлением смешанного потенциала [93].

1.2.3. Восстановление гипофосфит-иона до фосфора

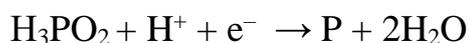
Наряду с восстановлением ионов никеля протекает параллельная реакция восстановления гипофосфита до фосфора как компонента сплава.

Известно, что в водных растворах волны восстановления анионов кислот фосфора не наблюдается [103–105], однако в кислых растворах при добавлении гипофосфита натрия увеличивается волна разряда иона гидроксония из фона

[105]. Хронопотенциометрическое исследование катодного восстановления гипофосфита натрия из этанольного раствора [106] показало, что гипофосфит-ионы на платиновом электроде при плотностях тока до $0,05 \text{ А/см}^2$ не восстанавливаются, а электродный процесс обусловлен только разрядом ионов водорода. Гипофосфит-ионы, адсорбируясь, облегчают их разряд либо каталитически, либо путём смещения потенциала в отрицательную сторону.

Катодное восстановление анионов и молекул фосфористой и фосфорноватистой кислот до элементарного фосфора связано с их адсорбцией на поверхности электродов [107–112]. Адсорбционная способность анионов снижается в ряду: $\text{H}_2\text{PO}_2^- > \text{H}_2\text{PO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Показано [112], что поверхностная активность анионов кислот фосфора линейно растёт с увеличением логарифма времени до некоторого постоянного значения. При смещении потенциала в анодную область адсорбция аниона H_2PO_2^- , например, на меди, уменьшается.

Предложенный механизм электровосстановления гипофосфитов и фосфитов в присутствии ионов никеля, железа и кобальта на катодах из различных металлов [113–116] также включает стадию адсорбции ионов H_2PO_2^- и HPO_3^{2-} на поверхности никеля. Отмечается, что энергия связи с металлом тем выше, чем больше в молекуле ионов водорода. Поскольку в структуре гипофосфит-аниона два атома водорода ковалентно связаны с атомом фосфора, электроотрицательные атомы кислорода и фосфора оттягивают валентные электроны и усиливают склонность атомов водорода в гипофосфите к образованию связей металл – водород [114]. Скорость образования никель-фосфорного сплава на различных катодах тем выше, чем больше энергия связи водорода с атомом катодной подложки. Схема восстановления представляется следующим образом [114]:

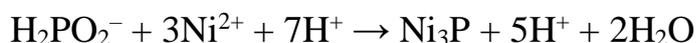
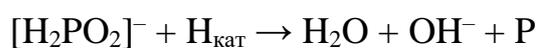


Чем выше адсорбция фосфорсодержащих частиц, тем выше скорость

восстановления фосфора, поэтому скорость выделения фосфора в покрытие из гипофосфит-ионов выше, чем из фосфитов.

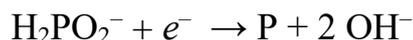
R. Scholder и H. Nessel первыми отметили [117]., что выделяющийся в объеме раствора, содержащего ионы никеля и гипофосфита, порошок представляет собой смесь фосфидов Ni_5P_2 и Ni_2P с металлическим никелем. Причиной образования фосфора они считали реакцию диспропорционирования фосфорноватистой кислоты, идущую сопряжённо с реакцией восстановления никеля. Выделяющийся фосфор, взаимодействуя с никелем, образует фосфиды Ni_5P_2 и Ni_2P . Процесс выделения водорода они рассматривали как следствие возникновения поверхности, катализирующей реакцию разложения гипофосфита, не связывая его с выделением никеля.

G. Gutzeit дополняет механизм процесса, включающий этап восстановления никеля атомарным водородом, реакцией, приводящей к образованию фосфора и затем фосфидов [6, 49]:



Конечным продуктом реакции он считает двухфазную систему, состоящую из твёрдого раствора фосфора в никеле и фосфида никеля с формулой Ni_3P , а не систему, содержащую наряду с никелем фосфиды Ni_5P_2 и Ni_2P , как это предполагалось предыдущими исследователями.

А.А. Никифорова и Г.А. Садаков предполагают [63], что на восстановление одного иона гипофосфита до элементарного фосфора требуется один электрон:

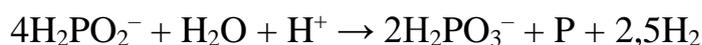
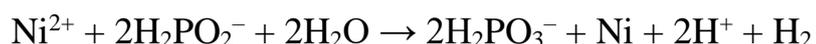


Первая стадия процесса – реакция взаимодействия гипофосфита с водой – соответствует закономерностям реакции второго порядка, но при условии поддержания рН на постоянном уровне эта реакция до определённого предела концентрации гипофосфита следует закономерностям реакций первого порядка.

Вместе с тем установлено с помощью радиоактивного изотопа ^{32}P , что наряду с гипофосфитом источником фосфора в покрытии может служить и фосфит-ион [118].

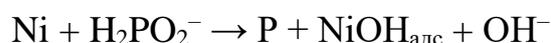
Количество фосфора, включающееся в покрытие, зависит от условий протекания процесса химического никелирования и кислотности раствора [8]. Содержание фосфора в сплаве возрастает по мере увеличения содержания донора фосфора (гипофосфит, фосфористая кислота, фосфит) и убывает с увеличением pH среды.

Методом масс-спектрометрического исследования изотопного состава выделившегося водорода установлено, что в слабокислой среде (до pH 5, цитратный и глицинатный растворы) процесс никелирования протекает по схеме



а при $\text{pH} > 5$ на осаждение 1 моля фосфора расходуется 2 моля гипофосфита [119, 120].

G. Salvago и P.Cavalotti предполагают [86] прямое взаимодействие каталитической никелевой поверхности с гипофосфитом, приводящее к образованию фосфора, соосаждающегося с никелем:



1.2. Структура и свойства химических никель-фосфорных покрытий

1.2.1. Состав и структура

Состав химически осажденных никель-фосфорных покрытий и их свойства в значительной степени определяются условиями их получения. Существенные изменения в составе и свойствах покрытий вызывает их последующая термообработка.

Осажденное покрытие, получаемое из кислых растворов, имеет гладкую полублестящую поверхность; в присутствии некоторых веществ степень блеска не уступает покрытиям, полученным электрохимическим осаждением с блескообразователями. Из щелочных растворов осаждаются матовые или полублестящие покрытия. Сглаживанию микрорельефа способствует увеличение концентрации ионов никеля в растворе, в то же время введение в раствор стабилизирующих добавок приводит к увеличению шероховатости поверхности [121]. Различные органические добавки изменяют не только коэффициент зеркального отражения и шероховатость поверхности, но и сказываются на внутренних напряжениях покрытий [122].

Исследование поверхности растущего осадка показало, что в процессе осаждения происходит образование сфероидов, сильно вытянутых в плоскости подложки и растущих по механизму слоистого роста [123, 124] (рис. 1.2).

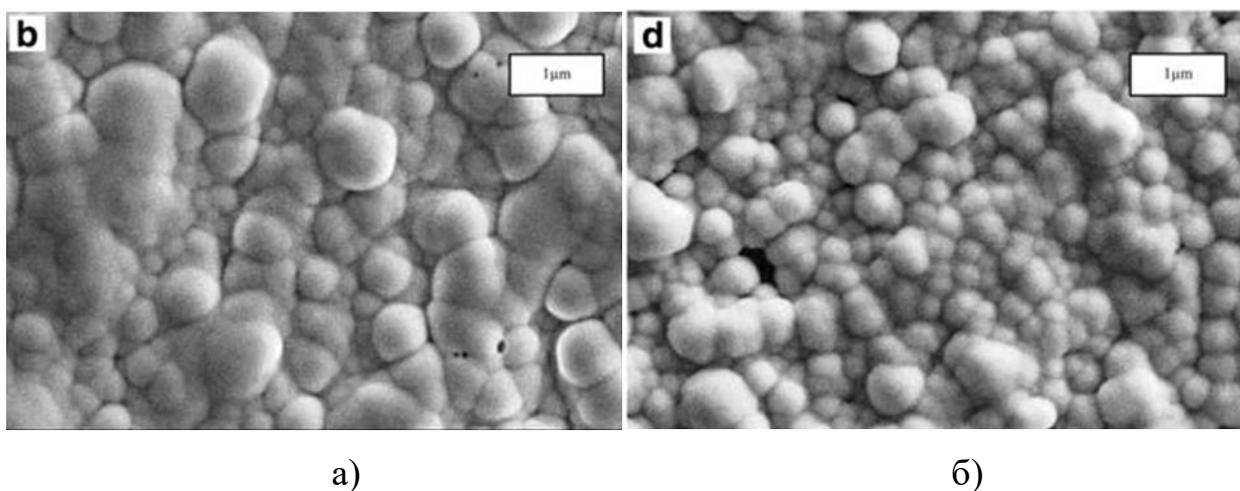
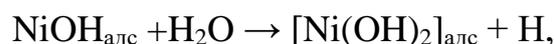


Рис. 1.2. Микрофотография поверхности никель-фосфорного покрытия на сплаве Al1050, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа: а) через 2 мин осаждения; б – через 4 мин осаждения [125].

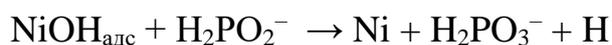
Все полученные сплавы с фосфором, как химическим, так и электрохимическим методом, обладают слоистой структурой независимо от природы подложки [114]. Показано [126], что электрохимическое поведение гипофосфит-ионов определяется твёрдофазными процессами с участием

хемосорбированных молекул воды и ионов водорода, при этом наблюдается слоистый рост осадка. Металлографические исследования поперечного сечения никель-фосфорных осадков в исходном состоянии выявили их слоистую структуру [8, 127, 128]. Отмечается, что покрытия, полученные из щелочного раствора, характеризуются более частым чередованием слоёв, чем осадки той же толщины, полученные из кислого электролита [131]. Предполагается [127], что слоистость обусловлена периодичностью в изменении содержания фосфора в покрытии по его сечению. Это представление подтверждается периодическим изменением величины потенциала никель-фосфорных покрытий при их анодном растворении в азотной кислоте [130] и колебаниями потенциала образца с формирующимся покрытием в процессе его осаждения [131], что, по-видимому, связано с постоянным изменением содержания фосфора в поверхностном слое покрытия, которое должно изменять соотношение между процессами восстановления никеля, фосфора и водорода, поскольку известно, что черный фосфор относится к материалам с низким перенапряжением водорода [132]. Установлено, что включение фосфора в осадок обеспечивает высокую каталитическую активность поверхности в реакции выделения водорода [133–136], что позволяет рассматривать никель-фосфорные покрытия как перспективный материал для процессов гидрогенизации.

G. Gutzeit объясняет слоистость покрытия периодическим изменением содержания в нем фосфора [50–52]. P. Cavalotti связывает слоистость покрытия с чередованием реакций взаимодействия $\text{NiOH}_{\text{адс}}$ с гипофосфитом и водой [91]. Если поверхность закрыта адсорбированными частицами $\text{NiOH}_{\text{адс}}$, осаждения фосфора (за счёт реакции гипофосфита с водой) не происходит. Однако, если имеет место реакция



то поверхность никеля, ранее закрытая адсорбированными частицами NiOH , освобождается для взаимодействия с гипофосфитом



Таким образом, чередование реакций взаимодействия $\text{NiOH}_{\text{адс}}$ с гипофосфитом и водой приведёт к слоистой структуре покрытия.

Н.А. Медведева установила, что при наличии диффузионных затруднений по доставке ионов никеля к растущей поверхности и увеличении её каталитической активности слоистый рост может смениться нормальным ростом, в предельном варианте приводящим к образованию глобулярных дендритов с последующим разложением раствора [133]. По её мнению, низкочастотные колебания потенциала (с периодом более 100 с) связаны с формированием слоистой структуры покрытий и изменением каталитической активности поверхности по отношению к реакции окисления гипофосфита, тогда как колебания с меньшими периодами вызваны протеканием катодных реакций выделения никеля и водорода.

На рис. 1.3 представлена фазовая диаграмма сплава никель-фосфор.

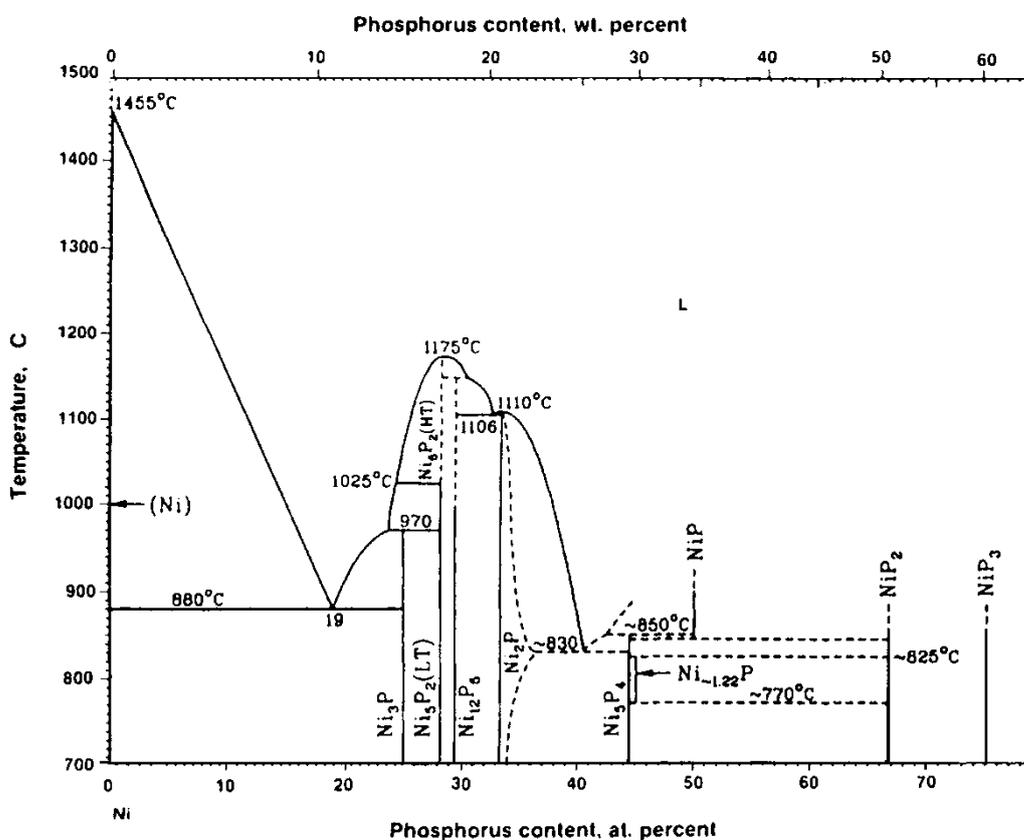


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма никель-фосфор [137].

Химические никель-фосфорные покрытия делятся на три типа по количеству включенного в осадок фосфора: с низким содержанием фосфора (1–3 мас.%), средним содержанием (4–7 мас.%) и высоким (выше 7 мас.%) [138]. Осадки, получаемые из кислых растворов химического никелирования, содержат повышенное количество фосфора – от 2 до 15 мас.% (25 ат.%); содержание фосфора в покрытиях, полученных из щелочных растворов, обычно варьируется в пределах 5–7 мас.% [139]. Росту содержания фосфора в осадке способствует снижение рН и увеличение концентрации гипофосфита, в растворе [1]. Уменьшение температуры вызывает снижение включения фосфора в покрытие, и в осадках, полученных при комнатной температуре, его содержание не превышает 2–3 мас.% [19].

Никель-фосфорные покрытия, полученные по методу Каниген, содержат, кроме фосфора (7–10 мас.%), также 0,0005 N₂, 0,0023% O₂, 0,04% C, 0,0016 H₂ (≈ 20 см³/100 г); в покрытиях, полученных из других электролитов, включение водорода может достигать 30–36 см³/100 г [1]. Следует отметить, что явление водородной хрупкости для химических никель-фосфорных покрытий нехарактерно. Нагрев при температуре 200 °С в течение 4–24 ч удаляет водород из покрытия, не оставляя вредных последствий, в связи с чем промежуточный слой химически восстановленного никеля рекомендован для устранения водородной хрупкости при гальваническом кадмировании и хромировании [45].

Установлено (сначала рентгеновскими исследованиями, а затем с применением термографических и магнитных методов), что осадки, содержащие более 8 мас.% фосфора, аморфны [8, 42, 43, 127, 128]. В осадках, содержащих менее 4 мас.%, прослеживается кристаллическая структура [128, 129]. Покрытия, включающие от 4 до 8 мас.% фосфора, представляют собой системы, имеющие две фазы: кристаллическую и аморфную [1].

В.П. Моисеев выделяет три типа фазового состава осадков: 1) при содержании фосфора менее 5 мас.% образуется однофазная система, состоящая из β -твёрдого раствора, который является твёрдым раствором замещения

фосфора в гранцентрированном кубическом β -никеле; 2) при содержании фосфора от 5 до 8,5 мас.% формируется двухфазная система, представляющая собой смесь фаз α - и β - твёрдых растворов; 3) при содержании фосфора от 8,5 до 15 мас.% образуется однофазная система, состоящая из фазы α - твёрдого раствора замещения фосфора в гексагональном плотно упакованном α -никеле и характеризующаяся «жидкоподобным» (аморфным) состоянием [128]. Образование α -твёрдого раствора в случае осадков с высоким содержанием фосфора рассматривается как результат модификационного перехода из β -твёрдого раствора, происходящего в процессе формирования покрытия, когда количество дефектов в решетке β -твёрдого раствора достигает критической величины, при которой он теряет свою устойчивость. Автор полагает, что α -фаза никеля является более устойчивой в условиях пересыщения фосфором.

А.Н. Graham и др., изучая химические никель-фосфорные покрытия с использованием метода рентгеноспектрального микроанализа [129], показали, что в осадках, полученных из кислого раствора, содержание фосфора постепенно увеличивается от 5 до 10 мас.% по мере роста толщины покрытия до 30 мкм, тогда как содержание фосфора в покрытиях, полученных из щелочного раствора, оставалось почти постоянным по сечению покрытия (6,5 – 8 мас.%). А.Н. Graham полагает, что все осадки являются кристаллическими с сильно нарушенной решёткой β -никеля и характеризуются кубической гранцентрированной решёткой, в которой при увеличении содержания фосфора более 7 мас.% накапливаются дефекты упаковки. Представления о сильно нарушенной структуре решётки β -Ni, являющегося растворителем неметаллического компонента, разделяет и G. Gawrilov [140].

Существуют и другие мнения о структуре химических никель-фосфорных покрытий. Так, термографические и рентгеновские исследования привели авторов [141] к выводу, что покрытия с содержанием фосфора 8,5 мас.% представляют собой смесь никеля и фосфора.

Термическая обработка вызывает существенные изменения в структуре

никель-фосфорных покрытий [42, 43, 59, 126, 128, 140]. Если после термообработки при 200 °С в течение 20 ч не обнаружено признаков изменения структуры покрытия, то термообработка при 400 °С уже после одной минуты выявляла на рентгенограммах интенсивные линии, соответствующие кубическому никелю и фазе Ni₃P [128]. Увеличение длительности отжига до 1 часа приводило к повышению интенсивности линий и появлению новых линий. По мнению авторов, сначала исходный аморфный раствор превращается в пересыщенный кристаллический твердый раствор, который затем распадается с выделением фазы интерметаллического соединения Ni₃P. В результате этих процессов возникает равновесная смесь фаз никеля и фосфида никеля. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 600–800 °С способствует рекристаллизации осадка. При этом термографические исследования обнаружили сначала небольшой эндотермический эффект, а затем значительный экзотермический эффект. Выделение при температуре 400 °С теплоты, сопоставимой с теплотой кристаллизации жидкого металла, авторы расценивают как подтверждение аморфности никель-фосфорных покрытий в исходном состоянии.

В.П. Моисеев дает иную трактовку протекающих структурно-фазовых превращений [128]. В качестве первого этапа он рассматривает модификационный переход твёрдого раствора замещения фосфора в гексагональном α-никеле в твёрдый раствор фосфора в кубическом β-никеле; ему соответствует небольшой первоначальный эндотермический эффект на термограммах и увеличение интенсивности первой диффузионной линии на рентгенограммах. С увеличением температуры и продолжительности нагрева β-твёрдый раствор распадается с одновременным выделением фазы интерметаллического соединения Ni₃P, что вызывает на термограммах появление резкого пика, соответствующего экзотермическому эффекту. Длительность процесса выделения интерметаллического соединения Ni₃P определяется скоростью нагрева, составом и структурой осадка. Рассчитанная с

использованием рентгеновских данных теплота образования соединения Ni_3P составила около 218 кДж/моль. Согласно рентгеновским данным фаза Ni_3P кристаллизуется в тетрагональной решетке.

А.Н. Graham указывает [129] на то, что механизм формирования новой фазы должен учитывать кристаллохимическое соответствие исходной фазы β -никеля и фазы Ni_3P . Ввиду этого предполагается, что сопряжение фаз происходит по плоскости (111) решётки β -никеля и плоскости (110) решётки Ni_3P .

Исследователи, полагавшие, что никель-фосфорные покрытия в исходном состоянии представляют смесь никеля и фосфора, также приписывают основной экзотермический эффект при термообработке образованию фосфида никеля Ni_3P , а небольшой эндотермический эффект связывают с теплотой испарения белого фосфора или теплотой сублимации красного фосфора [141].

Исследования структуры химически осаждённых никель-фосфорных покрытий показали, что существенное влияние на неё оказывает содержание фосфора в покрытии. Так, покрытия, содержащие 10,8 ат.% фосфора, содержат в качестве основного компонента микрокристаллический никель с вкраплениями аморфного никеля [142, 143]. При увеличении содержания фосфора до 23,4 ат.% область аморфного никеля увеличивается, обнаруживается ряд кристаллов неравновесных фаз Ni_3P , Ni_{12}P_5 и др. Фазы Ni_xP_y обнаружены и в электроосажденных никель-фосфорных осадках [144]. Однако все частицы, кроме Ni_3P , являются переходными метастабильными фазами, которые при продолжительном нагреве трансформируются в равновесный Ni_3P [145]. Если при температурах 200–300 °С в осадке присутствует смесь разных фаз, то при 400–600 °С обнаруживаются только кристаллический никель и Ni_3P , являющиеся фазами, образующимися при полной кристаллизации [144, 145]. Термообработка осадка, содержащего 14,3 ат.% фосфора, при температуре 250–300 °С, приводит к образованию в качестве переходных частиц от аморфной фазы Ni_5P_4 и Ni_2P . В осадке, содержащем 17,8

ат.% фосфора, при тех же температурах обнаруживается переходная частица Ni_3P_2 , в осадке, содержащем 19,8 ат.% фосфора – Ni_{12}P_5 , в осадке, содержащем 22,4 ат.% фосфора – Ni_7P_3 , а в осадке, содержащем 23,4 ат.% фосфора – только равновесные частицы Ni_3P .

Таким образом, фазовый состав химического никель-фосфорного покрытия определяется содержанием в нём фосфора и температурой нагрева. При температурах свыше 350 °С вне зависимости от состава сплава существуют только две стабильные фазы: кристаллический никель и фосфид никеля Ni_3P , являющийся равновесным состоянием, к которому приводит термообработка [142, 146].

Металлографическими исследованиями зафиксирована следующая последовательность изменений структуры в процессе термообработки покрытий, содержащих до 7 мас.% фосфора [146]. После нагрева при 400 °С в течение 1 ч осадки ещё сохраняли некоторую слоистость, однако чёткость границ между ними оказывалась меньше, чем в исходном состоянии; в этой области температур отмечается распад твёрдого раствора. Термообработка при 600 °С в течение 1 ч приводит к исчезновению слоистости; на микрофотографии отчётливо обнаруживаются две фазы – металлического никеля и Ni_3P . После отжига при температуре 750–800 °С в течение 1 ч на микрофотографиях ясно видны более крупные частицы, по-видимому, фазы Ni_3P , вкраплённые в массу основного металла, представляющего собой крупнокристаллический никель. В покрытиях, содержащих более 7 мас.% фосфора, количество интерметаллического соединения составляет более 50 % объёма покрытия, поэтому матрицей является фаза Ni_3P , в которой распределены участки фазы β -никеля. Распределение фазы интерметаллического соединения по объёму покрытия препятствует росту зёрен никелевой фазы, поэтому наблюдается мелкозернистая структура β -никеля.

1.2.2. Механические свойства

Состав и структурно-фазовые превращения, происходящие при термообработке, определяют изменение механических свойств получаемых покрытий. Наиболее резкие изменения свойств никель-фосфорных покрытий происходят в области содержания фосфора ≈ 7 мас.%, что связано с принципиальным изменением структурно-фазового состава.

Твёрдость никель-фосфорных покрытий в исходном состоянии колеблется в интервале 3,5 – 6 ГПа, причём чёткой зависимости твердости покрытий от содержания в них фосфора не установлено [128, 129].

Прочность и пластичность нетермообработанных покрытий наиболее чувствительна к их составу [129]. Вблизи концентрации фосфора 7 мас.% происходит существенное повышение прочности и пластичности, при дальнейшем увеличении содержания фосфора они изменяются мало.

Твёрдость химических никель-фосфорных покрытий всегда выше, чем у металла, полученного металлургическим и гальваническим способами. В таблице 1.2 приведены данные по механическим свойствам никель-фосфорных покрытий в сравнении с металлургическим никелем.

Таблица 1.2. Механические свойства никелевых покрытий [1].

Свойство	Ni	Ni-P с содержанием P, мас.%		
		3	5-6	8-9
Временное сопротивление разрыву, МПа	350 – 1070	-	390 – 490	450 – 860
Относительное удлинение, %	5 – 35	-	2 – 2,1	3 – 6
Модуль упругости, ГПа	150 – 210	-	-	120 – 200
Твёрдость (в исх. сост.), ГПа	1,5 – 4,0	4,5 – 6,0	5,0 – 6,25	5,0 – 6,0
Внутренние напряжения, МПа	+150...+600	-	+67...+120	-108...+350
Коэффициент трения (по стали)	0,2	-	-	0,2 – 0,38

Термическая обработка существенно изменяет твёрдость покрытий. На кривой зависимости твёрдости от температуры обработки имеется максимум, положение которого определяет продолжительность отжига (рис. 1.4).

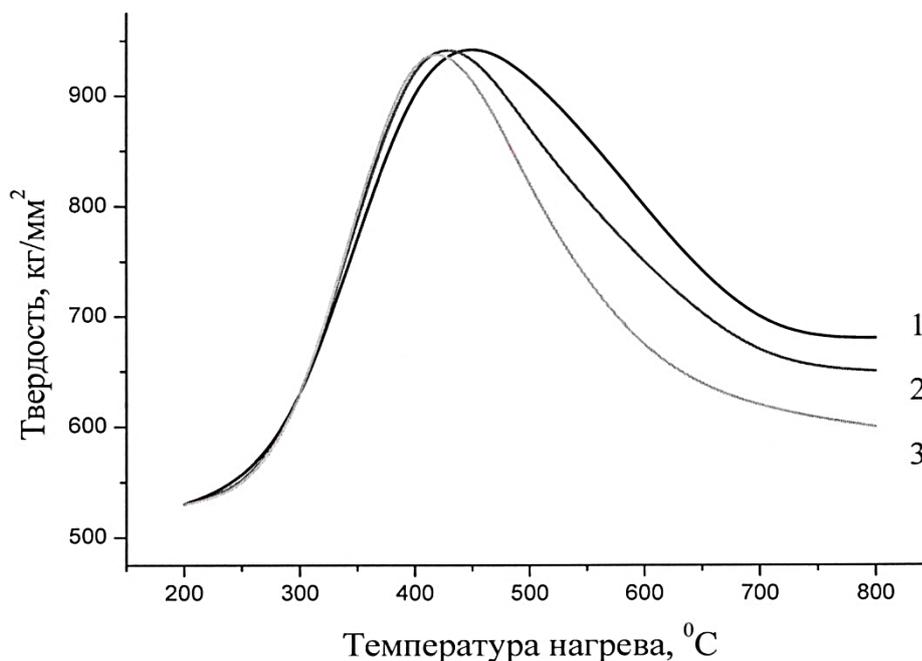


Рис. 1.4. Влияние температуры на твёрдость Ni-P покрытий при продолжительности обработки: 1 – 15 мин; 2 – 20 мин; 3 – 60 мин (по данным [8]).

Исследования структурных изменений, обусловленных нагреванием химически осаждённых Ni-P покрытий, полученных при различных рН и содержащих разное количество фосфора, показали, что основные превращения происходят в интервале температур 360–438 °C с энергией активации 190–280 кДж/моль [147].

Резкое возрастание твёрдости при температурах 240–350 °C связывают с механизмом перестройки гранцентрированной кубической решетки β -твёрдого раствора в тетрагональную решетку соединения Ni₃P [59] или образованием зародышей при выделении новой фазы фосфида никеля [129]. Максимальная величина твёрдости, достигаемая в интервале температур 350–400 °C,

соответствует завершению выделения интерметаллического соединения Ni_3P . При дальнейшем повышении температуры твёрдость падает, что объясняется увеличением размера частиц Ni_3P , релаксацией внутренних напряжений и снятием искаженности решетки β -твёрдого раствора [59, 129].

Если твёрдость осадков, термообработанных при 400 °С, практически не зависит от содержания фосфора в покрытии, то при обжиге при температурах от 600°С и выше твёрдость прямо пропорциональна количеству выделившейся фазы фосфида никеля (см. таблицу 1.3).

Таблица 1.3. Влияние содержания фосфора на твёрдость Ni-P покрытий [1].

Содержание фосфора в покрытии, %	Твёрдость, ГПа, при температурах, °С			
	исходное состояние	400	600	750–850
3,6	6,0	8,5	-	-
4,0	6,25	9,0	7,0	3,0
5,8	5,5	9,3	4,4	3,6
7,1	5,4	9,5	5,2	4,2
8,5	5,5	10,5	6,5	-
9,4	5,1	-	5,1	-
11,0	6,0	9,25	8,0	6,0

В таблице 1.4 приведены данные различных исследователей по влиянию термообработки на твёрдость покрытий. Как видно из данных, представленных в таблице 1.4, твёрдость химически осаждённого никеля выше, чем у гальванических осадков, полученных в обычных электролитах. В противоположность гальваническим осадкам твёрдость химических покрытий увеличивается после термообработки.

Е. Gostin [156] указывает, что максимум твёрдости достигается при нагревании в интервале температур 370–500 °С. G. Gutzeit и E. Mapp [6] в

Таблица 1.4. Твёрдость химически восстановленного никеля.

Твёрдость ПК до термообработки, ГПа		Условия термообработки			Литература
электролитический никель	химически восстановленный никель	температура отжига, °С	продолжительность отжига, ч	твёрдость ПК после термообработки, ГПа	
1,2-4,5	5	400 800	0,5 0,5	8 4,7	[2]
2,7	5,8	400	1	9	[12]
-	4,8-5,3	200-260 400	2 0,75	5,5-5,9 5,3-5,7	[150]
-	3,5-5	300-350	1	7-8	[151]
-	6-7	-	-	-	[152]
-	5	450-500 600 800	1 1,5 1	9 7 5	[4]
2,7-3	5,7-7,2*	350-400	2	6,7-8,2*	[153]
-	-	200 300 300 400 500 600 750	21 0,17 2 0,17 1 1 1	6,5 6,5 10 12 8,5 6,5 6	[154]
-	3,2	280 350 500 650 750 900	1 1 1 1 1 1	3,8 6,5 7,2 7,2 6,5 5,3	[155]
-	4,5-6	350-400 600	0,34 0,34	9,5-10 65-7	[156]
-	6,2-6,8	250-300	2	7,3-7,6	[157]
2-4,5	5-6	-	-	-	[158]

* Покрытия получены из щелочного раствора.

результате детальных исследований пришли к выводу, что максимальная твёрдость достигается при температуре 400 °С; при дальнейшем её повышении твёрдость покрытия падает. Подробные исследования твёрдости покрытий толщиной 250 мкм [156] в зависимости от продолжительности термообработки показали, что в ходе термообработки при 400 °С максимальная твёрдость достигается за время 10 мин, причём дальнейшая выдержка влияния не оказывает, тогда как в случае отжига при 300 °С для достижения максимальной твёрдости требуется около 1,5-2 часов.

Для тех случаев, когда высокотемпературная обработка разупрочняет материал подложки (сталь), возможно применение низкотемпературного, но более продолжительного нагрева. Так, нагрев никель-фосфорных покрытий, содержащих 9 мас.% фосфора, при температуре 232 °С в течение 28 ч увеличивает твёрдость с 5,0 до 8,2 ГПа. Нагрев таких же покрытий в течение 18,5 ч при температуре 288 °С повышает твёрдость до 9,5 ГПа [1]. М. Schlesinger указывает, что нагрев при 300 °С в течение 10 мин приводит к возрастанию твёрдости с 5,5 до 10 ГПа, но продолжение нагрева снижает твёрдость [19].

Химически восстановленное Ni-P покрытие обладает значительной твёрдостью и эластичностью, что не может не сказаться на его износостойкости. По данным Van Royen [152] отжиг при 600 °С в инертной атмосфере в течение 1,5 ч улучшает эластичность покрытия, сохраняя достаточно высокую твёрдость; этим достигается максимальная износостойкость покрытия.

Стойкость к износу никель-фосфорных покрытий существенно выше, чем гальванического никеля, и после термообработки достигает износостойкости твёрдого хрома. Износ покрытий в условиях сухого трения на порядок меньше, чем сталей. Необходимо отметить, что прямая связь между твёрдостью и износостойкостью покрытий отсутствует [13, 128, 129]. Наибольшей износостойкостью обладают покрытия, содержащие более 7 мас.% фосфора и

отожжённые при температуре 600 °С, хотя их твердость несколько ниже, чем у покрытий, прогретых при 400 °С. Полагают [1], что меньшая износостойкость более твёрдых покрытий связана с присутствием фосфидов, придающих системе матрица-включение хрупкость. С увеличением содержания фосфора износ покрытий, подвергнутых высокотемпературной обработке, падает, тогда как в исходном состоянии и при низкотемпературной обработке увеличение содержания фосфора приводит к снижению износостойкости.

Изучена [153, 154] износостойкость Ni-P покрытий при помощи машин трения с возвратно-поступательным (77MT-1) и вращательным (AE-5) движением. Испытания покрытий проводились после термообработки при 400° в течение 1 ч при трении в сопряжённой паре со сталью 30ХГСА (HRC-32) (таблицы 1.5 и 1.6). Для сравнения приведена износостойкость хромового покрытия.

Таблица 1.5. Результаты испытания износостойкости на машине трения 77 МТ-1 [153].

Условия испытаний			Образцы в трущейся паре	Потеря массы образца, мг	Общая потеря массы, мг
Нагрузка, МПа	Смазка	Продолжительность, ч			
5	Спирто-глицериновая	20	1. Сталь30 ХГСА	2,3	5,9
			2. Сталь, покрытая Ni-P	3,6	
10	Масло АМГ-10	20	1. Сталь30 ХГСА	0,5	2,5
			2. Хромированная сталь	2,0	
10	Масло АМГ-10	20	1. Сталь30 ХГСА	0,8	7,8
			2. Сталь, покрытая Ni-P	7,0	
1	Без смазки	10	1. Сталь30 ХГСА	1,8	44,3
			2. Сталь30 ХГСА	42,5	
1	Без смазки	10	1. Сталь30 ХГСА	20	36
			2. Сталь, покрытая Ni-P	16	
1	Без смазки	10	1. Сталь30 ХГСА	39	47
			2. Хромированная сталь	8	

Таблица 1.6. Результаты испытания износостойкости на машине трения АЕ-5 [154].

Условия испытаний				Образцы в трущейся паре	Потеря массы образца, мг	Общая потеря массы, мг
Нагрузка, МПа	Скорость скольжения, м/с	Смазка	Продолжительность, ч			
5	4,5	Масло МС-20	100	1. Сталь30 ХГСА 2. Сталь, покрытая Ni-P	1,0 31,6	32,6
				1. Сталь30 ХГСА 2. Хромированная сталь	7,7 17,5	25,2
10	0,6	Масло МС-20	100	1. Сталь30 ХГСА 2. Хромированная сталь	1 83	84
				1. Сталь30 ХГСА 2. Хромированная сталь	3 18	21

Согласно этим данным, химически осаждённое Ni-P покрытие имело меньшую износостойкость, чем электроосаждённый хром, однако износ поверхности стали, находящийся в сопряжённом трении с Ni-P покрытием, меньше, чем в случае трения о хромовое покрытие. Коэффициент трения Ni-P покрытия, подвергнутого отжигу при 400° в течение часа, близок к показателю хромового покрытия. Приводятся коэффициенты трения: по чугуны – 0,025–0,08; по бронзе – 0,02–0,06; по баббиту – 0,024–0,09.

Аналогичные результаты по сравнению износостойкости никель-фосфорных и хромовых покрытий получены и в работе [159]. Согласно [156], по износостойкости Ni-P покрытия сопоставимы с закалённой сталью и в 10 раз превосходят незакалённую сталь.

М. Schlesinger формулирует [19] следующие условия применения химических никель-фосфорных покрытий в качестве износостойких: 1) покрытие должно быть подвергнуто термообработке для повышения твёрдости; 2) твёрдость покрытия должна быть больше на вращающемся ролике по

сравнению с сопрягаемой поверхностью; 3) содержание фосфора в покрытии должно быть выше 10 мас.%; 4) контактирующие поверхности должны быть гладкими и иметь смазку; 5) никелевое покрытие не подходит для использования под большим усилием сдвига и высокой нагрузкой.

Прочность и пластичность покрытий, подвергнутых отжигу при температуре 750 °С, существенно зависят от содержания в них фосфора. При увеличении содержания фосфора в покрытии с 4 до 7 мас.% прочность на разрыв возрастала с 400 до 770 МПа. Модуль упругости для сплава с 8 мас.% Р, изменялся от 120 ГПа в исходном состоянии до 190 ГПа после термообработки при 400 °С; при такой термообработке достигался и максимум твёрдости (11ГПа) [161]. Прочность на разрыв после термообработки при 200 °С возрастала с 450 до 550 МПа, затем после прогрева при 300 °С снижалась до 200 МПа, а затем вновь повышалась до 300–320 МПа.

Для покрытий, содержащих от 7 мас.% и выше фосфора, получены значения прочности и пластичности в 2–3 раза меньшие, чем у осадков с пониженным содержанием фосфора [129]. По-видимому, в покрытиях с меньшей концентрацией фосфора матрицей в сплаве служит более пластичная фаза никеля, а в обогащенных фосфором покрытиях – хрупкая фаза фосфида никеля.

Сцепление химически осаждённых никель-фосфорных покрытий с различными металлическими подложками хорошее, особенно при проведении процесса в кислых растворах. Оно основано на атомарном взаимодействии металлов основы и покрытия и связано с формированием эпитаксиальных структур или диффузионных слоёв [45]. Прочность сцепления Ni-P покрытия с железом, сталью, медью и её сплавами, никелем и кобальтом лежит в пределах 210–415 МПа. На образцах жести (10-12 мкм) после их перегибания на 180° и обратного изгибания не обнаруживалось отслаивания покрытия [8]. Однако значительное растяжение покрытого образца из мягкой стали приводило к растрескиванию покрытия. Первые трещины на поверхности покрытия

наблюдались, когда напряжение в образце достигало уровня пластичности [162].

Термическая обработка изделий, благоприятствуя взаимной диффузии и атомарному взаимодействию металлов основы и покрытия, улучшает адгезию осадков. На поперечном срезе никель-фосфорного покрытия на железе методом микронзондового рентгеноспектрального анализа обнаружено, что в отличие от исходного состояния, когда фосфор равномерно распределён по толщине покрытия, после термообработки фосфор сосредотачивается во внешнем его слое, а никель и железо взаимно диффундируют на 5–7 мкм вглубь покрытия и основы [163].

Сцепление Ni-P покрытия со сталью в значительной степени улучшается после термообработки в течение 1 ч при 400 °С, а при нанесении покрытия на алюминий – при 230 °С [164, 165].

Отмечается, что сцепление Ni-P покрытия с основой в случае химического осаждения по сравнению с электролитическим существенно выше, так как при этом обеспечивается возможность образования осадка в микроуглублениях [166].

По данным [167] сцепление Ni-P покрытий, полученных из кислых и щелочных растворов, характеризуется соответственно величинами 4,15 и 2,19 МПа. Установлено [4, 148], что перерывы в процессе химического восстановления не влияют на прочность сцепления Ni-P покрытия.

Хрупкость – один из недостатков химически осаждённого Ni-P покрытия, особенно при толщине слоя порядка 10 мкм. Однако она может быть значительно снижена путем термообработки при 600 °С в течение 2 ч [4]. G. Gutzeit показал, что наибольшая эластичность Ni-P покрытия достигается термообработкой в инертной атмосфере при 750 °С и выше в течение 5 ч с медленным охлаждением. Таким образом достигается и высокая коррозионная стойкость, по-видимому, за счёт снижения пористости, однако твёрдость сильно снижается. К аналогичным выводам приходят и отечественные

исследователи [168, 169].

Хрупкость Ni-P покрытий связана с наличием в них внутренних напряжений. Данные различных исследователей весьма противоречивы, видимо, из-за различий в составе сплава и методиках определения. По-видимому, следует учитывать тот факт, что при проведении процесса осаждения при высоких температурах (80–95 °С) остаточные напряжения в покрытии определяются различиями в коэффициентах термического напряжения изделия и покрытия. Поскольку отжиг связан с расширением покрытий, то в системах со сжимающими напряжениями нагрев приводит к их снижению, а в системах с растягивающими напряжениями – к их возрастанию. Как показывают данные таблицы 1.7, увеличение содержания фосфора в толстых покрытиях с 4,5 до 12,4 мас.% приводит к снижению растягивающих внутренних напряжений (от +112 МПа), прохождению их через 0 (при 7,5–8,5 мас.% фосфора) и возрастанию напряжений сжатия (до –108 МПа). Регулирование содержания фосфора в покрытии путем изменения pH и температуры позволяет получать покрытия, свободные от внутренних напряжений. Аналогичный вывод приводится и в [170] (рис.1.5).

Таблица 1.7. Внутренние напряжения никель-фосфорных покрытий различного состава [1].

Содержание фосфора в покрытии, мас.%	Внутренние напряжения, МПа («+» - растяжение, «-» - сжатие)	
	исходное состояние	после термообработки при 190 °С
4,5	+112	-
6,0	+67	-
6,9	+27	+80
8,0	+19	+64
8,1	+13	+69
9,0	-14	-
10,7	-55	+30
12,4	-108	-27

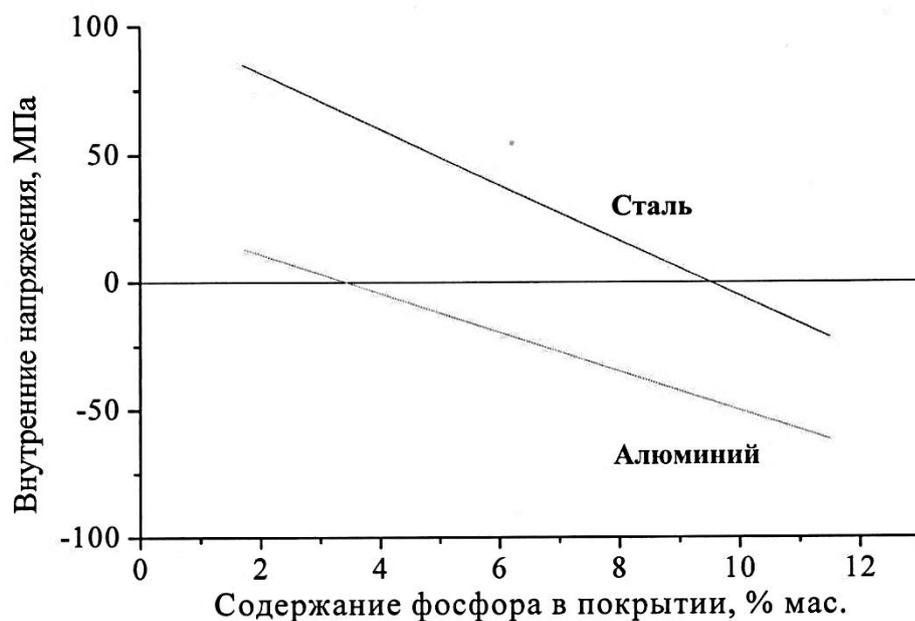


Рис. 1.5. Внутренние напряжения в никель-фосфорном покрытии (+растяжение, – сжатие) [170].

Введение в раствор химического никелирования серосодержащих органических добавок позволяет осаждать покрытия с низкими внутренними напряжениями [1].

Относительное удлинение химически осаждённых никель-фосфорных покрытий существенно ниже, чем у гальванического никеля, и составляет 2–6 %. Для покрытия, содержащего 7 % Р, найдено относительное удлинение 2,2 %, после отжига при 400 °С оно увеличилось до 6 % [6]. В работе [140] установлено наличие максимума в зависимости относительного удлинения от содержания фосфора, который соответствует 2,3 мас.% Р. Термическая обработка покрытий с 5–9 мас.% Р при 400 °С вызывает снижение относительного удлинения, а при температуре 750 °С – увеличение его для покрытий, содержащих 5–6 мас.% фосфора и уменьшение для сплавов с 8–9 мас.% фосфора. Для достижения максимальной пластичности покрытий с 9 мас.% фосфора рекомендовано нагревать их при 750 °С в течение 5 ч и затем медленно охлаждать до 200 °С и ниже в атмосфере инертного газа; повышение пластичности связывают с протеканием при этих температурах

рекристаллизации [1].

1.2.3. Защитные и коррозионные свойства

Защитные свойства Ni-P покрытий определяются как химическим составом осаждаемого сплава, так и особенностями его строения, а именно наличием трещин, пор и других дефектов, нарушающих сплошность покрытия.

Считается, что продукты разложения стабилизаторов и блескообразователей (Cd, Pb, S), включаясь в состав покрытия, снижают их коррозионную стойкость [1, 172]. Увеличение содержания фосфора в покрытиях, как правило, способствует повышению защитной способности. Показано, в частности, что коррозионная стойкость покрытий возрастает при содержании в них более 10 мас.% фосфора [173]. Исследования по коррозионной стойкости покрытий в растворах серной кислоты показали, что их пористость снижается, а защитная способность растёт с увеличением содержания фосфора [174–176]. Полученные данные о положительной роли фосфора в устойчивости к коррозии подтверждаются экспериментами в различных коррозионных средах (H_2S ; HCl; NaCl) [133, 176, 177]. Пористость химических покрытий растёт с увеличением содержания углерода в стальной подложке [178].

Как было отмечено выше, фосфор в таких системах находится в виде фосфида никеля, присутствующего в покрытии наряду с чистым никелем или твердым раствором фосфора в никеле. По мнению Е.Ф. Ляхович [155], одной из причин повышенной коррозионной стойкости химически осаждённых Ni-P покрытий является наличие фосфидов никеля, более стойких к химическому воздействию различных реагентов, чем чистый никель. При этом в зависимости от условий получения возможно различное распределение нескольких фаз в химически осаждённом никеле, что приводит к существенным различиям в химических свойствах полученных покрытий. На формирование защитных покрытий влияет как собственно операция химического никелирования,

определяющая их состав и структуру, так и технология подготовки поверхности перед нанесением покрытия.

Наиболее характерной особенностью процесса химического никелирования является возможность получения равномерного покрытия на деталях сложного рельефа. Восстановление никеля происходит с одинаковой скоростью на любых участках изделия, если они соприкасаются с раствором одного и того же состава и поверхность их соответствующим образом подготовлена [8]. По данным G. Gutzeit [4], отклонение от равномерного распределения покрытия, получаемого в процессе «Каниген», для толщины осадков около 25 мкм не превышает 10 %. Эта особенность химических покрытий существенна для защиты сложнопрофилированных изделий, поскольку в таких случаях коррозионный процесс, протекающий преимущественно на труднодоступных участках поверхности с меньшим слоем защитного покрытия, наиболее опасен.

Повышению защитной способности химических Ni-P покрытий способствует также их меньшая пористость по сравнению с гальваническими покрытиями, связанная, по-видимому, с аморфным характером строения этих осадков. По данным К. М. Горбуновой и А. А. Никифоровой [8], химически восстановленные Ni-P покрытия толщиной 8–10 мкм по пористости соответствовали электролитическим осадкам толщиной 20 мкм. Резкое снижение пористости происходит также при послойном осаждении покрытий с обезжириванием и травлением перед нанесением каждого слоя. G. Gutzeit указывает [4], что покрытия, полученные путём химического восстановления в условиях непрерывного ведения процесса, оказались беспористыми уже при толщине слоя в 5 мкм. Показано, что пористость покрытий зависит от предварительной механической обработки деталей, режима никелирования и термообработки [179]. Морфология стальной подложки в значительной степени определяет пористость химических покрытий, причём это влияние проявляется не только в начальный период осаждения, но и при дальнейшем формировании

покрытий [180].

Значительное уменьшение пористости вызывает термическая обработка полученных покрытий при 400 °С в течение 1 ч [181]. На образцах с покрытием толщиной 10 и 25 мкм, осаждённым в две стадии, количество пор снижается с 1,9–2,5 до 0,4–0,5 пор/см². М. Schlesinger считает [19], что термообработка при температуре 350 °С вызывает микрорастрескивание и снижение коррозионной стойкости покрытий, тогда как термообработка при 650 °С повышает ее. Ослабление защитной способности покрытий, прогретых при температуре 400 °С, и её усиление термообработкой при 600–800 °С (на воздухе или в азоте) отмечают многие исследователи [168, 169, 182].

Пористость Ni-P покрытий, полученных из щелочных растворов, в 1,5–2 раза выше, чем из кислых, и соответствует пористости электролитического никеля при той же толщине слоя [151]. С. de Minjer и А. Brenner [57] произвели сопоставление защитных свойств никелевых покрытий, химически восстановленных из различных растворов и электролитически осажденных, а также электролитических покрытий из никель-фосфорного сплава с содержанием фосфора 3 и 9 мас.%. Стальные образцы с толщиной покрытия 12,5 и 25 мкм исследовались методом солевого разбрызгивания и выдержкой в атмосферных условиях промышленного района и морского климата. Содержание фосфора в покрытии, полученного из кислых растворов, составляло 9–10 мас.%, из щелочных – 7–8 мас.%. Коррозионная стойкость оценивалась по десятибалльной системе. Образцы, у которых свыше 50% площади было подвержено коррозии, обозначались нулевым баллом. Основываясь на полученных данных, приведенных в таблице 1.8, авторы приходят к заключению, что покрытия, осаждённые химическим методом из кислых растворов, оказывают лучшую защиту, чем электролитический никель. Защитные свойства покрытий, полученных химическим восстановлением из кислых растворов, выше, чем осадков из щелочных растворов, которые в этом отношении сходны с электрохимически полученными осадками никеля.

Таблица 1.8. Результаты коррозионных испытаний стальных образцов, никелированных различными методами [57].

№ п/п	Растворы, использованные при нанесении покрытий	Толщина покрытия, мкм	Оценка поведения образцов			
			в морском климате, месяцы		в промыш- ленном районе, 14 мес.	солевое обрызги- вание, 8 дней
			4	15		
Осадки, полученные химическим методом						
1	С гликолевой кислотой	12,5	8,5	4,5	8	9
2	То же	25	9+	9	9	9
3	С янтарной кислотой	25	-	9	9	10
4	Аммиачный, без смачивающего агента	12,5	2	1	2	5
5	То же	25	3	3	2	6
6	Аммиачный + смачивающий агент	12,5	1	0	1,5	3,5
7	То же	25	2	2	8,5	7,5
Осадки, полученные электрохимическим методом						
8	Раствор, содержащий соединения Р (2, 3% Р)	25	9+	5	9	4
9	То же (9% Р)	25	9+	9	9	9
10	Раствор для никелирования (без добавок)	12,5	0,5	0	1	3
11	То же	25	3	1	3	3,5

Электролитические осадки с низким содержанием фосфора (3 мас.% Р) дают меньшую защиту от коррозии, чем осадки с более высоким его содержанием, однако лучшую, чем электроосаждённый никель. При этом существенную роль в коррозионном поведении покрытий играет природа электролита, из которого они получены, в частности, природа лиганда,

поскольку она определяет не только состав и структуру получаемого сплава, но и его физико-механические свойства [152]. Покрытия с высокими внутренними напряжениями растяжения хуже защищают от коррозии, чем осадки, имеющие пониженные внутренние напряжения сжатия; при этом следует учитывать, что напряжения сжатия снижаются при повышении содержания фосфора в покрытии [170].

Установлено, что продуктами коррозии никель-фосфорного покрытия являются $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в верхнем его слое и $\text{NiO} + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ во внутреннем слое [183].

Подробные исследования коррозионной стойкости химических покрытий в различных средах проведены G. Gutzeit и E. Mapp [6] (табл. 1.9). Gutzeit G. указывает [6], что химически осаждённые Ni-P покрытия во всех случаях оказываются более стойкими, чем покрытия, полученные путем электролиза с той же толщиной слоя. Так, в 72% растворе едкого натра при 115 °С химически осаждённое Ni-P покрытие оказывается от 5 до 10 раз более стойким, чем чистый никель. Поскольку химическое никелирование рассматривается как альтернатива гальваническому хромированию при получении износостойких покрытий, интересно отметить, что коррозионная стойкость химических покрытий в 10 % HCl на два порядка выше, чем хромовых покрытий [184].

Сводку данных о коррозионном поведении химических никель-фосфорных покрытий приводят R.C. Agarwala, V. Agarwala [20] (табл. 1.10) и G.O. Mallory [17] (табл. 1.11).

Химические покрытия славом никель-фосфор показали высокую устойчивость к действию различных агрессивных сред; так, они способны защищать сталь от действия сухого хлора, растворов серной кислоты, щелочных концентрированных растворов хлоридов, углекислотной и сероводородной коррозии [177,178, 190-196].

Весьма актуальна повышенная защитная способность никель-фосфорных покрытий в хлоридсодержащих средах. По данным коррозионных испытаний

Таблица 1.9. Результаты испытаний коррозионного поведения химических никель-фосфорных покрытий [6].

Коррозионная среда	Температура, °С	Способ испытания	Аэрация	Продолжительность испытания (недели)	Скорость разрушения покрытий, мкм/год
Ацетон	Комн.	Общий	Нет	16	0,075
Бензин	Комн.	Общий	Нет	4	0,56
Борная кислота	Комн.	Общий	Нет	8	13,4
Вода дистиллированная	Комн.	Общий	Нет	4	0,74
Пиво	Комн.	Общий	Нет	4	5,5
Серная кислота, 5 %	Комн.	Общий	Нет	1	30,2
Соляная кислота, рН = 3	Комн.	Общий	Нет	4	3,5
Уксусная кислота, 5 %	Комн.	Общий	Нет	4	20
Хлористый кальций, 48,5 %	Комн.	Общий	Нет	32	0,2
Этиловый спирт	Комн.	Общий	Нет	24	0,16
Коррозионное поведение покрытий после термообработки при 750 °С					
Серная кислота, 5 %	Комн.	Общий	Нет	16	11,2
Соляная кислота, рН = 3	Комн.	Общий	Да	12	4,27
Уксусная кислота, 5 %	Комн.	Общий	Да	20	21,5
Хлористый кальций, 48,5 %	Комн.	Общий	Нет	32	0,025

Таблица 1.10. Скорость коррозии химических никель-фосфорных покрытий в различных средах [20].

Коррозионная среда (раствор)	Скорость коррозии, мкм/год
Уксусная кислота	0,6
Ацетон	0,06
Сульфат алюминия (27%)	5,0
Гидроксид аммония (25%)	16,0
Нитрат аммония (20%)	15,0
Рассол (3,5%), насыщенный CO ₂	5,0
Рассол (3,5%), насыщенный H ₂ S	0,0
Хлорид кальция (42%)	0,02
Лимонная кислота, насыщенный раствор	7,0
Хлорид меди (5%)	25,0
Этиленгликоль	0,6
Хлорид железа (1%)	200,0
Соляная кислота (5%)	24,0
Молочная кислота (85%)	1,0
Азотная кислота (1%)	25,0
Щавелевая кислота (10%)	3,0
Фосфорная кислота (85%)	3,0
Карбонат натрия, насыщенный раствор	1,0
Гидроксид натрия (45%)	0,0
Гидроксид натрия (50%)	0,2
Сульфат натрия	0,8
Серная кислота (65%)	9,0
Вода дистиллированная, дегазированная N ₂	0,0
Вода дистиллированная	0,0
Морская вода (3,6 % соли)	0,0

К. М. Горбуновой и А. А. Никифоровой [8], проведенных методом опрыскивания 3 % раствором хлорида натрия, химически никелированные образцы с толщиной слоя 10–12 мкм соответствовали по коррозионной стойкости образцам с гальваническим покрытием толщиной 20 мкм.

G. Gutzeit обнаружил [4], что при испытании защитной способности никелевых покрытий тем же способом пятна ржавчины в противоположность электроосажденному покрытию не распространяются по поверхности даже при дальнейшем пребывании в коррозионной среде более 700 ч. По его данным,

Таблица 1.11. Скорость коррозии химических никель-фосфорных покрытий (9% Р) [17].

Коррозионная среда	Температура, °С	Аэрация	Наличие термообработки	Скорость коррозии, мкм/год
Ацетальдегид (безв.)	65,6	Есть	Нет	0,5
Ацетон	Комн.	Нет	Нет	0,076
Акрилонитрил	65,6	Есть	Нет	0,4
Сульфид аммония	48,9	Есть	Нет	3,8
Амилацетат	Комн.	Нет	Нет	0,048
Амилхлорид	Комн.	Нет	Нет	0,33
Пиво	7,2	Нет	Есть	0,2
Бензол	Комн.	Нет	Нет	0,04
Бензилацетат	Комн.	Нет	Нет	0
Бензиловый спирт	Комн.	Нет	Нет	0,092
Хлорид кальция, 48,5 %	Комн.	Нет	Нет	0,5
Капролактан (мономер)	85	Есть	Нет	0,76
Каприловая кислота	65,6	Есть	Нет	0,52
Дисульфид углерода	Комн.	Нет	Нет	0
Тетрахлорметан	Комн.	Нет	Нет	0
Крезоловая кислота	48,9	Нет	Нет	0,25
Моющее средство, 5 %	Комн.	Нет	Нет	0,94
Этиловый спирт	Комн.	Нет	Нет	0,16
Этиленгликоль	Комн.	Есть	Есть	0,64
Формальдегид, 37 %	Комн.	Нет	Есть	0,30
Бензин	Комн.	Нет	Нет	0,56
Молочная кислота, 80 %	Комн.	Есть	Есть	3,7
Метиловый спирт	Комн.	Нет	Нет	0
Лигроин	Комн.	Нет	Нет	0
Нафтеновые кислоты	65,6	Есть	Нет	0,5
Олеиновая кислота	Комн.	Нет	Нет	0,3
Апельсиновый сок	Комн.	Нет	Нет	0,33
Перхлорэтилен	65,6	Есть	Нет	3,8
Сырая нефть	Комн.	Нет	Нет	0
Поливинилацетат	65,6	Есть	Нет	1,27
Канифоль	98,9	Есть	Есть	0
Карбонат натрия, 10 %	Комн.	Нет	Нет	0
Хлорид натрия, 3 %	Комн.	Нет	Есть	1,0
Гидроксид натрия, 50 %	121,1	Нет	Нет	0
Сорбит	65,6	Есть	Нет	2,5
Стеариновая кислота	70	Нет	Нет	0,5
Сахар (жидкий)	Комн.	Нет	Нет	0
Талловое масло	65,6	Есть	Нет	1,0
Толуол	65,6	Есть	Нет	0,58
Трихлорэтилен	65,6	Есть	Нет	0,5
Мочевина, 25 % раствор	Комн.	Есть	Нет	0
Вода деионизированная	82,2	Есть	Нет	0
Вода дистиллированная	Комн.	Нет	Нет	0,74

коррозионная стойкость изделий, защищаемых химически осажденным Ni-P покрытием, может быть существенно повышена путем нанесения медного подслоя небольшой толщины. Согласно исследованиям Т. Dickinson [166], химически никелированные образцы с толщиной слоя 25 мкм не обнаруживают заметного ржавления в случае испытания в камере при опрыскивании образцов раствором поваренной соли в течение 8 дней; в случае пребывания на открытом воздухе – в течение 180 дней; в воде, нагретой до 82 °С (при продувании воздуха) – в течение 42 дней.

Химически осажденные никель-фосфорные покрытия можно успешно эксплуатировать и в случае коррозии под напряжением [192]. Так, при не слишком высоких (170 МПа) растягивающих усилиях наблюдается существенное повышение стойкости в условиях кипящего раствора хлорида магния (1900 ч против 6–8 ч для гальванического никеля). Отмечается и способность покрытий противостоять кавитационному воздействию [20].

1.2.4. Физические свойства

На физические свойства никель-фосфорных покрытий существенное влияние оказывает включение в состав сплава фосфора. Плотность никель-фосфорного сплава ниже (7,85–8,52), чем чистого металла (8,90); чем больше включение неметаллического компонента, тем ниже плотность сплава. График, связывающий плотность никель-фосфорных покрытий с содержанием в них фосфора, приведен ниже (рис. 1.6).

После термической обработки плотность никель-фосфорных покрытий увеличивается незначительно [1].

Удельная теплопроводность Ni-P осадков в 15–20 раз меньше соответствующих величин для гальванических никелевых покрытий; при этом коэффициент термического расширения отличается незначительно [1]. Для Ni-P покрытий, полученных по «Каниген»-процессу, величины коэффициента линейного расширения и удельной теплопроводности оцениваются

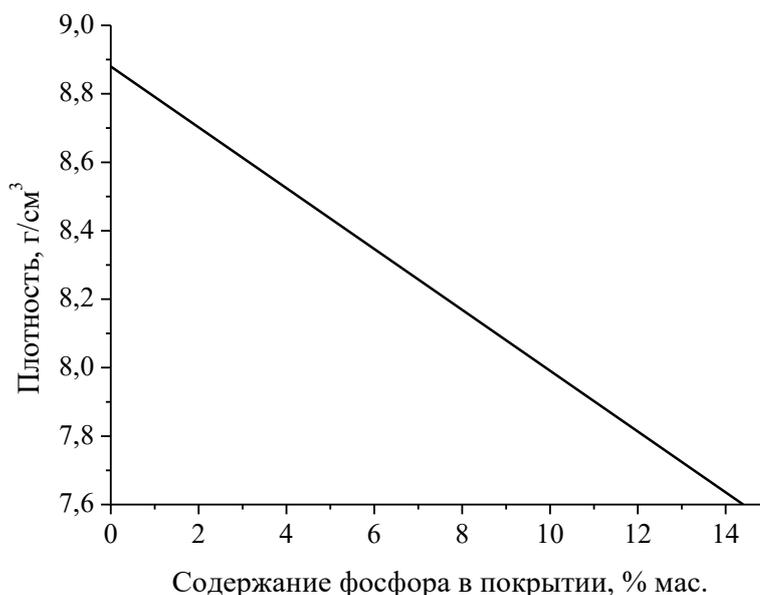


Рис. 1.6. Влияние содержания фосфора в покрытии на его плотность [194].

соответственно как $13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и $5,65 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ [45].

Удельное электрическое сопротивление никель-фосфорных покрытий, содержащих 8–9 мас.% фосфора, в 5–8 раз превышает соответствующие значения для металлургического никеля (6,84 мкОм·см); приводятся значения 52–68 мкОм·см [199] или 60 мкОм·см [6]. Дальнейшее увеличение содержания фосфора вызывает рост сопротивления до 400–460 мкОм·см. В то же время небольшое включение фосфора (1–3 мас.%) незначительно увеличивает сопротивление по сравнению с гальваническим никелем [195]. По данным М. Schlesinger [18], удельное сопротивление покрытий, содержащих 1–3 мас.% фосфора, составляет 30 мкОм·см, покрытий с 5–7 мас.% фосфора – 50–70, с 8–9 мас.% фосфора – 70–100 и покрытий с содержанием фосфора выше 10 мас.% – порядка 120 мкОм·см.

Другие примеси, например, включаемый в сплав углерод, также влияют на электрические свойства покрытий, что подтверждается различием в 10 раз величин электрического сопротивления осадков, полученных из ацетатных и сукцинатных растворов [1]. Прогрев способствует снижению удельного

электрического сопротивления, что связано с выделением фазы фосфида никеля и соответственно снижением количества фосфора в матрице никеля; особенно резко эти процессы протекают при температуре 280–350°C.

По данным А. Kell, В. Berger [196], электрическое сопротивление осадков зависит от условий их получения (табл. 1.12).

Таблица 1.12. Удельное электрическое сопротивление химически восстановленного никеля [196].

№	Состав раствора	Концентрация, г/л	Толщина осадка, мкм	Удельное сопротивление, мкОм·см	Примечание
I	Хлористый никель	30			Осадки получены путем последовательного нанесения в растворе I и затем в растворе II.
	Гипофосфит натрия	10	1,5	5,5-6,5	
	Гликолевокислый натрий рН 4-6	50	2,5	5,2-6,8	
II	Хлористый никель	30			в растворе I и затем в растворе II.
	Гипофосфит натрия	10	9	3,0-4,0	
	Лимоннокислый натрий	100	11	4,5-5,5	
	Хлорид аммония рН 8-10	50			

При использовании покрытий сплавом Ni-P в электрических контактах помимо удельного электрического сопротивления важное значение имеет переходное сопротивление; в зависимости от содержания в осадках фосфора для нагрузок 20–40 г оно составляет 20–100 мОм [1].

Магнитные свойства никель-фосфорных покрытий определяются их микроструктурой, содержанием в них фосфора и условиями прогрева.

Включение фосфора в никелевое покрытие приводит к резкому снижению его ферромагнитных характеристик. Коэрцитивная сила никель-фосфорных осадков, содержащих 3–6 мас.% фосфора, составляет 800–6400 А/м; при 7–8 мас.% фосфора она снижается до 80–160 А/м, а при содержании фосфора более 8–9 мас.% покрытия становятся немагнитными. После нагрева,

приводящего к переходу фосфора в фосфид и снижению его количества в никелевой матрице, коэрцитивная сила сплавов значительно возрастает (например, с 80–160 А/м до 8,8–12 кА/м) [1].

W. Wesley [167] указывает, что химически восстановленный никель при содержании фосфора в количестве 3 мас.% был «менее магнитен», чем электролитический, в то время как при 11,4 мас.% фосфора покрытия оказывались совершенно «немагнитными».

В табл. 1.13 приведены данные по магнитным свойствам покрытий, полученные Ю. М. Полукаровым ([цит. по [8]).

Таблица 1.13. Магнитные свойства никелевых покрытий [8].

		Химически восстановленный никель			Электро- осаждённый никель	
		из кислого раствора		из щелочного раствора		
	в исходном состоянии	после термообработки (400 °С, 1 ч)	в исходном состоянии	после термообработки (400 °С, 1 ч)		
H_c	Неферро- магнитен	140	4,1	140	40–120	
B_r		850	45	3000–3300	200–4500	
B_m		1500–1700	140	3400–3700	≈7000	

H_c – коэрцитивная сила (эрстед), B_r – остаточная индукция (гаусс),

B_m – максимальная индукция (гаусс).

Для использования покрытий в электронной и радиотехнической промышленности важны не только их электрические свойства, но и паяемость. Ввиду того, что поверхность никель-фосфорных покрытий быстро пассивируется, пайку поверхности следует проводить непосредственно после их нанесения. Лучше всего поддаются пайке покрытия, содержащие ≈ 7 мас.% фосфора. На качество пайки влияет не только состав покрытия, но и его шероховатость, наличие текстуры роста и микрокапилляров, присутствие

аморфной фазы, которые определяются типом используемого раствора и условиями осаждения [1].

Стальные детали с никель-фосфорным покрытием не подлежат сварке вследствие возникающей в изделиях «красной ломки», связанной с диффузией в них фосфора [1].

1.2.5. Возможные применения

Химические никель-фосфорные покрытия широко используются в различных отраслях промышленности.

Первоначально химическое никелирование было применено для защиты железнодорожных и автомобильных цистерн для транспортировки различных жидкостей. Благодаря химической стойкости и высокому сопротивлению износу химические Ni-P покрытия стали использовать при изготовлении деталей судов, самолетов и автомобилей. В авиастроении оказалась востребованной возможность с помощью этих покрытий повысить поверхностную твердость алюминиевых, магниевых, титановых и бериллиевых сплавов, когда лёгкий вес исходного материала сочетается с износостойкостью покрытия, продлевая срок службы поршневых головок. Химические Ni-P покрытия широко используются в аэрокосмической промышленности для защиты от агрессивной среды валов, турбин или лопаток компрессоров авиационных двигателей. Ni-P покрытие используется также для восстановления изношенных валов. На особо ответственные детали наносится никель с содержанием фосфора 12–12,7 мас.% с последующей термообработкой [8].

В автомобильной промышленности сплавом Ni-P покрывают детали карбюраторов, компоненты топливных форсунок, насосов для подачи топлива с целью их защиты от коррозии в бензине или этаноле. При нанесении покрытия на шестерни, зубчатые колеса, радиаторы и топливные форсунки используется особая равномерность Ni-P покрытий, которая позволяет заменять

гальваническое никелевое покрытие; размер сохраняется при эксплуатации, не позволяя износу и коррозии увеличить отверстие инжектора и изменить мощность двигателя. Для трущихся деталей используют Ni-P покрытие с добавлением тефлона [17].

Широкое применение нашли химические Ni-P покрытия в производстве аппаратов паро-, гидро- и ядерной энергетики. Показано [13], что длительность эксплуатации частей арматуры газовых турбин после химического никелирования увеличивается на 3000–5000 ч. В производстве гидротурбин оказывается востребованной способность химических Ni-P покрытий противостоять кавитации.

Эти покрытия находят широкое применение и в станко- и машиностроении благодаря высокой коррозионной стойкости и способности противостоять износу. Хромовое покрытие успешно заменяется никель-фосфорным на сложных пресс-формах. В полиграфической промышленности покрывают печатные ролики, в текстильной промышленности – детали, контактирующие с протягиваемой нитью, которая вызывает сильный износ металла; при этом используется термообработанное Ni-P покрытие толщиной 50 мкм. В медицине применяют никелированные хирургические скобы (2,5–5 мкм), стоматологический инструмент [18].

В химической промышленности использование защитной способности Ni-P покрытий при воздействии агрессивных сред позволяет увеличить безопасность производства и экологическую безопасность, надёжность в производстве и транспортировке химической продукции, сохранить чистоту выпускаемой продукции. Цистерны для транспортировки каустической соды начали покрывать ещё в 50-е годы прошлого века. В производстве каустической соды Ni-P покрытие по работоспособности сопоставимо с никелем и превосходит по коррозионной стойкости нержавеющую сталь. При нанесении Ni-P покрытия на сосуды под давлением из обычной стали, которые раньше изготавливались из нержавеющей стали, удалось вдвое снизить их

стоимость. Если срок службы рабочих колес и корпусов насосов в добыче серы составлял несколько дней, то защита их Ni-P покрытием увеличила срок службы до месяца. Покрытие можно использовать для защиты стальных шаровых клапанов, крепежа [17].

При добыче нефти и газа используют трубы, изготовленные из малоуглеродистой стали с нанесенным химическим методом Ni-P покрытием толщиной 50–100 мкм. Скорость коррозии снижается до уровней, сопоставимых с дорогостоящим хастеллоем (сплавом никеля с молибденом). Химическое никелирование используют для защиты корпусов и рабочих колес насосов, клапанов, арматуры (15–75 мкм). В горнодобывающей промышленности Ni-P покрытие используют в гидравлических цилиндрах кровельных систем поддержки взамен твердого хрома, подвергающегося растрескиванию.

Зеркала заднего вида танков изготавливают из отполированного алюминия с Ni-P покрытием; отражательная способность сформированной поверхности не ниже 80 % [17].

В пищевой промышленности это покрытие используют для защиты подшипников, роликов, деталей транспортёров, гидравлики, шестерён, тестомесилок. Винты для экструдирования мясных продуктов раньше покрывали хромом ввиду сильного износа, теперь его успешно заменяет Ni-P покрытие, легко повторяющее сложную конфигурацию изделия. Используется химическое никелирование и для защиты деталей оборудования, контактирующего с агрессивными пищевыми продуктами: обработка мясных продуктов с использованием хлорида натрия, нитрита, лимонной и уксусной кислот [17].

Широкое применение химическое никелирование находит в электро- и радиотехнической промышленности, в частности, в производстве печатных плат, благодаря электрической проводимости и способности покрытий к пайке. В электронике химическое Ni-P покрытие наносят на электронные компоненты

и пакеты, печатные монтажные платы, керамические гибридные микросхемы, металлические и пластиковые соединители, диски памяти компьютера (тонкий слой на алюминиевой подложке, на который наносят магнитный слой; он должен быть немагнитным, поэтому используют покрытия с высоким содержанием фосфора). Нанесённый на токопроводящие площадки слой Ni-P позволяет осуществлять пайку. Устройства, используемые для охлаждения полупроводников в процессе эксплуатации, изготавливают из алюминия или меди с большим количеством близко расположенных ребер для облегчения отвода тепла, и защищают от коррозии Ni-P покрытием; гальванический никель непригоден для этой цели, поскольку не обеспечивает равномерное осаждение в труднодоступных местах (углублениях) сложных деталей [9, 17–19].

Там, где требуется высокая коррозионная стойкость и твёрдость, наносят Ni-P покрытие с высоким содержанием фосфора (9–13 мас.%); например, срок службы контактов разъёмного типа, которые подвергаются абразивному износу, значительно увеличивается при нанесении твёрдого Ni-P покрытия. Там, где важно иметь низкое электрическое сопротивление, наносят Ni-P покрытие, содержащее 1–5 мас.% фосфора; например, при металлизации сквозных отверстий вместо гальванической меди. Монтажные печатные платы состоят из дискретных электронных компонентов, смонтированных на подложке с медными выводами, которые никелируются для обеспечения паяемости с соединительными элементами. На транзисторные чипы, изготовленные из кремниевых пластин, наносят Ni-P покрытие для создания токопроводящих площадок, способных к пайке. Химическое никелирование используется при производстве солнечных батарей, СВЧ-устройств, включая волноводы и микросхемы; покрытие обеспечивает не только защитную способность и паяемость поверхности, но и создаёт диффузионный барьер между медной подложкой и золотым или серебряным покрытием, причём химический никель имеет меньшую тенденцию к диффузии, чем гальванический, и особенно применим в тех случаях, когда происходит

разогрев данного участка. Особенно эффективен Ni-P слой в аппаратуре, работающей при высоких частотах [17, 197].

Разнообразные применения основаны на возможности наносить химические покрытия на неэлектропроводные материалы. Создание комбинированных материалов, сочетающих электропроводную и непроводящую составляющие, позволяет расширить области использования химического никелирования.

Толщины применяемых покрытий для различных условий эксплуатации регламентирует ГОСТ 9.303-84 (табл. 1.14).

1.3. Технология химического никелирования

1.3.1. Подготовка поверхности под химическое осаждение

Перед нанесением химического покрытия поверхность должна быть подготовлена методами, применяемыми в гальванотехнике, для обеспечения хорошего сцепления металлического слоя с подложкой. Однако этого недостаточно, чтобы инициировать химическое восстановление никеля, поскольку оно протекает только на каталитически активной поверхности. Такие свойства обеспечивает основа из стали, никеля и др. элементов VIII группы периодической системы. Активацию других подложек требуется проводить специальными методами.

При нанесении покрытий на активные металлы: алюминий, бериллий, титан необходимо создать предварительный контактный слой активного металла. Для алюминия и бериллия можно использовать обработку в цинкатном растворе (50–100 г/л оксида цинка и 250–500 г/л гидроксида натрия) с добавлением комплексообразующих агентов для получения более гладкого и мелкокристаллического слоя цинка; хорошие результаты дает двухслойная обработка со снятием первого слоя 50 % азотной кислотой. Подготовку титана осуществляют удалением оксидной плёнки растворами на основе азотной и плавиковой кислот с последующей затяжкой поверхности гальваническим

Таблица 1.14. Требования к толщине химических никелевых покрытий, применяемых в различных условиях [193].

Материал детали	Шифр	Назначение	Толщина покрытий для условий эксплуатации по ГОСТ 15106-69							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Сталь углеродистая	Хим.Н	Защитное, под пайку	6	-	15	15	-	-	-	-
	Хим.Н.тв	Для повышения износостойкости и твёрдости	9	12-15	18	18	18	18	18	18
Сталь коррозион-ностойкая	Хим.Н	Для повышения износостойкости	9	9	9	9	9	9	9	9
Медь и медные сплавы	Хим.Н	Защитное	6	9	9	9	12	12	15	15
	Хим.Н.тв	Защитное, для повышения твёрдости, под пайку	6	9	9	9	12	12	15	15
Алюминий и его сплавы	Хим.Н.М.	Защитное	6;9;6	6;15;	-	6;15;	-	-	-	-
	Кд.хр			18		18				
	Хим.Н.М.Кд	Под пайку	6;3;6	9;6;15	-	9;6;15	-	-	-	-
	Хим.Н	Под пайку, для повышения износостойкости	6	12-18	12-18	12-18	-	-	-	-
	Хим.Н.М.Ср	Для повышения электропроводности	9;3;1-3	9;3;3-6	9;3;6-9	9;3;6-9	18;3;6-9	18;3;6-9	18;3;6-9	18;3;6-9
	Хим.Н.О-С(60)	Под пайку, для повышения электропроводности	-	-	-	-	9;9	9;9	18;12	18;12
Хим.Н.М.М-О(60)	Под пайку, для повышения электропроводности	-	-	-	-	9;3;9	9;3;9	18;3;12	18;3;12	
Титановые сплавы	Хим.Н	Для повышения износостойкости	9	9	9	9	9	9	9	9
	Хим.Н.Х.ч	Для обеспечения светопоглощения	3-6	3-6	3-6	3-6	-	-	-	-

никелем из электролита Вудса или химически осаждённым никелем из фторидного раствора [1,17].

Иногда для активирования поверхности деталь кратковременно подключают в качестве катода к источнику тока или используют кратковременный контакт с более отрицательным металлом (например, алюминием). Этот прием используют для инициирования процесса на меди, серебре, золоте, хrome.

Для магния и его сплавов используют цинкату или фторидную подготовку с последующим нанесением гальванической меди из цианидной ванны и дальнейшей обработкой медной поверхности. Цинковое литье электролитически покрывают медью из цианидного раствора.

Молибден и вольфрам требуют контакта с более электроотрицательным металлом или электролитической активации. Для снятия оксидных плёнок используют смеси азотной, серной и хромовой кислот. Типичный цикл для вольфрама предполагает обработку 50 % азотной кислотой с последующим травлением горячим раствором гидроксида калия. В случае молибдена с целью травления поверхности используют обработку в растворе, содержащем 10 % азотной и 12 % серной кислоты. Затем оба металла требуют активации солями палладия или затяжки гальваническим никелем из электролита Вудса [17].

Коррозионностойкую сталь для улучшения адгезии перед химическим никелированием покрывают слоем никеля из хлоридного электролита [1].

При подготовке к металлизации пластмасс и других неэлектропроводных материалов наносят тонкий подслоя каталитически активного палладия (аналогично готовят малоактивные висмут, свинец, кадмий, молибден, олово и др.) [14, 15, 198]. Перед нанесением химических покрытий на сплавы, содержащие свинец, кадмий, висмут и олово, часто рекомендуется предварительно наносить на них медь или никель путём электролиза [8].

Основное различие металлических и неметаллических поверхностей заключается в характере связи между основанием и покрытием. В то время как

адгезия к металлу имеет физико-химическую природу, адгезию к органическим и неорганическим субстратам можно осуществить только механически, создавая посредством химической или механической обработки правильную топографию поверхности. Этапы обработки неметаллических материалов обычно включают огрубление химическим воздействием (если поверхность требует), активирование каталитическим металлом, а затем нанесение никелевого покрытия.

Условия химического травления определяются природой подложки (подробно этот вопрос рассмотрен в [14]). Созданную шероховатую поверхность промывают и сенсibiliзируют погружением в подкисленный раствор хлорида олова (10–100 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); после промывки активируют раствором хлорида палладия (0,1–0,5 г/л PdCl_2 и 1–3 мл/л HCl). При обработке волокнистых и тканевых структур, отличающихся высокоразвитой поверхностью, сенсibiliзация не требуется; после выдержки в растворе хлорида палладия активирующий металл восстанавливают раствором гипофосфита натрия (10–30 г/л) [163].

1.3.2. Электролиты для осаждения никель-фосфорных покрытий

Для химического никелирования применяются как кислые, так и щелочные растворы различного лигандного состава.

В табл. 1.15 приведены составы кислых гипофосфитных растворов, используемых в промышленности [1].

Кислые растворы обычно характеризуются большей скоростью процесса и позволяют получать покрытия с увеличенным (до 15 мас.%) содержанием фосфора. В этих растворах повышение рН приводит к почти линейному возрастанию скорости осаждения при данной температуре, понижению содержания фосфора в покрытиях и снижению растворимости фосфита никеля [1]. При этом возрастает вероятность самопроизвольного разложения раствора, т.е. уменьшается стабильность электролита и ухудшаются свойства осадков.

Таблица 1.15. Кислые гипофосфитные растворы химического никелирования [1].

Состав раствора (г/л) и условия процесса:	Раствор						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№6*	№ 7
хлорид никеля	30	-	-	21	30	-	14
сульфат никеля	-	21	17	-	-	19-23	-
гипофосфит натрия	10	24	14	24	10	23-30	25
гликолевокислый натрий	50	-	-	-	-	-	-
лактоновая кислота	-	27	-	-	-	-	-
пропионовая кислота	-	2,2	-	-	-	-	-
уксусная кислота (80%)	-	-	12	-	-	-	-
ацетат натрия	-	-	-	-	5	-	-
борфтористоводородная кислота (40 %)	-	-	-	-	-	-	28
янтарная кислота	-	-	-	7	-	-	-
цитрат натрия	-	-	-	-	12,6	-	-
лиганд и буфер	-	-	-	-	-	30-50	-
ацетат свинца (II)	-	0,001	-	-	-	-	-
оксид молибдена	-	-	0,009	-	-	-	-
стабилизатор	-	-	-	-	-	0,002- 0,004	0,004
фторид натрия	-	-	-	5	-	-	-
фторид аммония	-	-	-	-	-	-	4
ускоритель	-	-	-	-	-	2-4	-
смачивающий агент	-	-	-	-	-	0,030- 0,050	-
рН **	4-6	4,6	5,2-5,5	6,0	4-6	4,3-4,7	6-6,5
температура, °С	90	95	93-95	90-100	90-100	93-96	90-92
скорость, мкм/ч	15	20	30	15	7	25-28	32

* Раствор для осаждения Ni-P-покрытий по методу Каниген.

** Устанавливается NaOH.

Уменьшение рН кислых гипофосфитных растворов способствует снижению выпадения основных солей и гидроксида никеля, а также более эффективному

использованию буферных добавок. При $\text{pH} < 4$ наблюдается резкое снижение скорости процесса и частичное растворение покрытия [1, 199]. Увеличение pH способствует повышению скорости осаждения покрытий [201, 202]. Наиболее распространены слабокислые гипофосфитные растворы, значение pH которых устанавливают и поддерживают на уровне 4,2–5,5 с помощью щелочи, аммиака или соды.

В качестве лигандов для никеля в кислых растворах предложены аммиак, борфтористоводородная кислота, органические моно- и дикарбоновые кислоты и гидроксикислоты; образующиеся комплексы не только предотвращают выпадение основных солей и гидроксида никеля в объёме раствора, но и, адсорбируясь на каталитической поверхности, оказывают существенное влияние на скорость осаждения покрытий [201–205].

Особенностью щелочных растворов по сравнению с кислыми является то, что процесс протекает с несколько меньшей скоростью, а образующиеся покрытия отличаются большей пористостью и пониженной коррозионной стойкостью. Вместе с тем, щелочные растворы характеризуются большей стабильностью, что связано с присутствием в них более сильных лигандов для никеля, и более высокой растворимостью продукта реакции (фосфита) в щелочной среде [1]. Последнее даёт возможность использовать щелочные гипофосфитные растворы без стабилизаторов. В качестве лигандов в щелочных растворах обычно используют цитрат, глицин или аммиак, возможно использование пиррофосфата или тетрабората [206, 207]. Значение pH щелочных растворов устанавливается с помощью раствора аммиака, который одновременно является лигандом. Составы некоторых щелочных растворов приведены в таблице 1.16.

Данные по кислым и щелочным растворам приведены и в [214] (табл. 1.17).

Многолетний опыт по использованию гипофосфитных растворов химического никелирования в различных отраслях отечественной

Таблица 1.16. Составы щелочных гипофосфитных растворов химического никелирования и условия осаждения покрытий[1].

Состав раствора (г/л) и условия процесса	Раствор			
	№ 1	№2	№ 3	№ 4
хлорид никеля	30	21	23	-
сульфат никеля	-	-	-	30
гипофосфит никеля	10	24	10	10
цитрат натрия	84	40	35	-
сульфат аммония	-	-	-	30
хлорид аммония	50	50	-	-
тетраборат натрия	-	-	38	-
pH *	8-10	8,5-9	8-8,5	10
температура, °C	90	90	90-95	85
скорость, мкм/ч	6	18	15	15

* Устанавливается NH_4OH .

Таблица 1.17. Составы растворов для осаждения химических никель-фосфорных покрытий [208].

Компонент	Концентрация, г/л							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Хлорид никеля	30	30	-	21	26	30	20	-
Сульфат никеля	-	-	25	-	-	-	-	25
Гипофосфит натрия	10	10	23	24	24	10	20	25
Гликолевая кислота	35	-	-	-	-	-	-	-
Цитрат натрия	-	12,6	-	-	-	84	10	-
Ацетат натрия	-	5	9	-	-	-	-	-
Янтарная кислота	-	-	-	7	-	-	-	-
Фторид натрия	-	-	-	5	-	-	-	-
Молочная кислота	-	-	-	-	27	-	-	-
Пропионовая кислота	-	-	-	-	2,2	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	-	-	50	35	-
Пирофосфат натрия	-	-	-	-	-	-	-	50
Ион свинца (II)	-	-	0,001	-	0,002	-	-	-

рН	4–6	4–6	4–8	6	4–6	8–10	9–10	10–11
Температура, °С	100	100	85	100	100	95	85	70

Таблица 1.18. Составы гипофосфитных растворов химического никелирования, включенные в ГОСТ 9.305-84 [7].

Содержание компонента (г/л) и условия процесса	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
сульфат или хлорид никеля	20-25	20-25	20-25	20-50	20-30
гипофосфит натрия (технический)	25-30	20-25	15-20	10-25	10-25
малеиновый ангидрид	1,5-2,0	-	-	-	-
сульфат аммония	45-50	-	-	-	-
хлорид аммония	-	-	-	35-55	-
уксусная кислота ледяная	20-25	-	-	-	6-10
ацетат натрия	-	10-15	-	-	8-15
аминоуксусная кислота (гликокол)	-	7-20	-	-	-
сульфид свинца (II)	-	0,001- 0,050	-	-	-
тиомочевина	-	-	0,001	-	0,001-0,002
борная кислота	-	-	5-15	-	-
молочная кислота (40 %), мл/л	-	-	35-45	-	-
цитрат натрия	-	-	-	35-55	-
рН	5,0-5,5	5,0-6,0	4,6-5,0	7,5-9,0	4,1-5,0
температура, °С	90-95	90-95	88-92	78-88	85-95
плотность загрузки, дм ² /л	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
скорость, мкм/ч	18-25	15-25	15-18	8-12	10-15
массовая доля фосфора в покрытии, %	7-10	4-8	8-12	3-7	3-7

Примечания: 1. Растворы №1, 4 и 5 корректируют до накопления 150-200 г/л фосфитов; №2 – до накопления 350-400 г/л фосфитов.

промышленности отражён в ГОСТ 9.305–84, карта из которого представлена в виде табл. 1.18.

Основными критериями при выборе составов растворов, включенных в этот ГОСТ, служили: достаточно высокая стабильность процесса, возможность периодического или непрерывного корректирования большинства составов растворов до концентрации фосфит-ионов 200–400 г/л, высокая (до 18–25 мкм/ч) скорость осаждения покрытий, удовлетворительная технологичность процесса.

Ацетатный раствор (№5 в таблице 1.18) наиболее прост, содержит ацетат и в качестве лиганда, и в качестве буфера. Наиболее эффективен он при рН не более 5, но при такой кислотности скорость процесса невелика (не более 10–15 мкм/ч). Способность удерживать накапливающиеся фосфиты при их накоплении сохраняется недолго: электролит выдерживает не более 3–4 корректировок состава или вообще не подвергается корректировке. Так, М. А. Крохина предложила раствор, содержащий 15 г/л уксуснокислого никеля и 13 г/л гипофосфита кальция (рН 4,1–4,3; температура 96–98 °С), который не корректируется и работает до полного истощения; для повышения прочности сцепления покрытия с основой предлагается проведение термической обработки при температуре 180–200 °С в течение 1 ч [195]. Для повышения работоспособности ацетатных растворов предложены различные стабилизирующие добавки органических веществ [210–213].

Лактатный раствор (№3) обеспечивает большую скорость осаждения, чем ацетатный, но при длительном использовании лактатные комплексы оказываются недостаточно прочными, чтобы удерживать фосфиты. О. Н. Гаврилин предложил высокостабильный процесс химического никелирования длительного пользования. Скорость нанесения покрытия составляет 20–30 мкм/ч. Предлагаются пути оптимизации состава раствора с использованием методов математического планирования эксперимента [214, 215].

Аммиакатный (ацетатно-аммиакатный) раствор (№1) позволяет проводить осаждение с ещё более высокой скоростью (25–30 мкм/ч) и в течение более длительного времени. К недостаткам этого электролита следует отнести затруднения, которые возникают при обезвреживании на очистных сооружениях стоков от химического никелирования. Изучению влияния состава аммиакатного раствора на протекание процесса химического никелирования посвящены многочисленные исследования [168, 216–219].

Цитратный раствор (№4) содержит наиболее прочный комплекс никеля, поэтому его способность удерживать от выпадения фосфиты, основные соли и гидроксид никеля максимальна. Однако разряд цитратных комплексов протекает затрудненно, поэтому скорость осаждения из цитратных растворов невелика (10–20 мкм/ч). Достоинством цитратных растворов является возможность работы в различных средах – кислых, нейтральных и щелочных. К недостаткам цитратных (и глицинатных) растворов можно отнести то, что удаление никеля в виде гидроксидов, которое обычно используется для обезвреживания гальваностоков, практически невозможно [220]. Е.С. Плохов показал [221], что использование ионного обмена для этих целей также невозможно ввиду образования в цитратно-аммиакатном растворе (рН 8,6) комплексов смешанного типа $[\text{Ni}(\text{Cit})(\text{NH}_3)_2]^-$ и $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_2]^0$, которые не могут извлекаться ионитами. Предложена довольно сложная процедура реагентного выделения никеля из цитратного раствора [220]. Цитратный раствор, буферизуемый аммиаком – один из наиболее часто используемых электролитов химического никелирования.

Глицинатный раствор (№2) также позволяет удерживать фосфиты в больших количествах, но это в меньшей степени сказывается на скорости осаждения покрытия. Она остаётся высокой как в кислых растворах, так и в щелочных растворах. Осаждению из глицинатного раствора посвящены работы различных исследователей, получены многочисленные данные о количественной связи скорости процесса с составом раствора и условиями

осаждения [48, 81, 121, 222–225].

Как видно из приведенных данных, все рекомендуемые электролиты химического никелирования многокомпонентны, что отражает многообразие и сложность процессов, протекающих на каталитической поверхности и в объеме раствора. Помимо соли никеля и восстановителя (гипофосфита) в состав раствора входят лиганды, связывающие ионы никеля в комплекс, буферные добавки, стабилизаторы и активаторы. При выборе состава раствора для химического никелирования необходимо учитывать физико-химические особенности протекающих процессов.

Растворы химического никелирования, содержащие ионы металла и восстановитель, термодинамически неустойчивы и подвержены самопроизвольному разложению – восстановлению никеля во всем объеме раствора. Объемное восстановление, являясь поначалу некаталитической реакцией, после образования некоторого количества микрочастиц металла становится каталитической и ускоряется с ростом металлической поверхности. Объемная реакция приводит к непроизводительному расходованию реактивов, ухудшению качества покрытий и, в конечном итоге, к выходу ванны из строя.

Стабильность растворов химического никелирования определяется возможностью и скоростью образования в растворе металлических зародышей, а также их дальнейшим ростом. Разложение растворов ускоряется в результате гетерогенного зародышеобразования. Появление частиц твердой фазы возможно как вследствие выпадения малорастворимых фосфитов, гидроксида или основных солей никеля, образующихся при неправильной эксплуатации электролита, так и в результате случайных загрязнений раствора. По мнению И.В. Петухова [226], при локальном снижении концентрации ионов никеля происходит рост дендритных частиц, плохо сцепленных с покрываемой поверхностью, которые отрываются от нее, попадая в раствор и инициируя объемную реакцию. Однако этот фактор не может быть основной причиной нестабильности растворов химического никелирования, поскольку объемная

реакция может начинаться и в отсутствие покрываемых деталей, например, при перегреве электролита.

Введение в состав раствора лигандов для ионов никеля приводит к снижению концентрации дестабилизирующих частиц. При введении подходящего комплексообразующего агента возможно накопление в растворе без его разложения до 400 г/л фосфита. В нейтральных и щелочных растворах образование комплексов препятствует выпадению гидроксида и основных солей никеля. Растворимость фосфита никеля снижается с ростом рН раствора и повышением температуры, что связано с разрушением комплексных соединений, образующихся при взаимодействии ионов никеля и фосфита [50–52, 57, 201]. Эффективность действия комплексообразующих веществ определяется содержанием удерживаемого в растворе фосфита, т.е. его предельной концентрацией, при которой начинается выпадение осадка.

В качестве лигандов предложены как неорганические вещества (аммиак, борфтористоводородная кислота, пирофосфаты), так и многочисленные органические монокарбоновые кислоты (уксусная, пропионовая), дикарбоновые кислоты (малоновая, янтарная, глутаровая), гидроксокислоты (молочная, лимонная, гликолевая) и аминокислоты (глицин, аспарагиновая, этилендиаминтетрауксусная), а также амины (этилендиамин). Использование никелевых комплексов позволяет осуществлять процесс при высоких значениях рН и высоких температурах (98-99°C), обеспечивая не только стабильность раствора, но и высокую скорость осаждения.

Следует учитывать, однако, что связывание никеля в прочный комплекс обычно затрудняет его разряд и приводит к снижению скорости осаждения. Поэтому в раствор химического никелирования часто вводят вещества, получившие название ускорителей (активаторов, акселерантов). Широко используются в качестве ускорителей гетероциклические органические соединения, например, меркаптобензотиазол [226], фенилтиомочевина, фторид, глицин, цистеин, тиогликолевая кислота [227-231]; считается, что эти

ускорители способствуют ослаблению связи между атомами водорода и фосфора в гипофосфите. Эффективными акселерантами являются алифатические дикарбоновые кислоты с короткой цепью (малоновая, янтарная), которые одновременно действуют и как буферизующий, и как комплексообразующий агент [50–52]. Многие из этих веществ могут в зависимости от концентрации давать активирующий или стабилизирующий эффект; так, янтарная кислота в зависимости от концентрации может давать как ингибирующий, так и ускоряющий эффект [227–229]. Существует мнение, что роль акселерантов сводится к повышению активности восстановителя [176], в частности, отмечается возможность образования гетерополикислот с ослабленной связью водородных атомов, непосредственно связанных с фосфором и освобождаемых на катализаторе или смешанных комплексов с основным лигандом, которые легче восстанавливаются гипофосфитом [181].

Появление частиц твердой фазы в растворе ещё не гарантирует протекание объемной реакции. Частицы металла должны достичь критического размера, после чего они становятся способными к автокаталитическому росту. Как указывает А. Вашкялис [14, 233, 234], из уравнения Гиббса-Томсона, связывающего равновесный химический потенциал вещества с кривизной поверхности, следует, что равновесный потенциал металлических частиц сдвигается в сторону более отрицательных значений при уменьшении их размеров. Критический радиус зародыша $r_{крит}$ выражается уравнением:

$$r_{крит} = \frac{2\sigma V}{nF(E_{Me} - E_{восст})},$$

где σ – поверхностное натяжение на границе металл – раствор, V – мольный объем металла, n – число электронов, участвующих в реакции восстановления металла, F – число Фарадея, φ_{Me} и $\varphi_{восст}$ – потенциал металла в растворе его ионов и в растворе восстановителя соответственно. По оценке А. Вашкялиса в системе никель-гипофосфит $\varphi_{Me} - \varphi_{восст} = 0,2$ В и $r_{крит} = 0,8$ нм [14].

В работе [178] роль кривизны поверхности рассматривается не с термодинамических, а с кинетических позиций. С уменьшением радиуса кривизны соотношение скорости осаждения металла, протекающего в кинетическом режиме, и скорости заполнения поверхности частицами кинетического яда, идущего при диффузионном контроле, падает. Таким образом, поверхности с меньшим радиусом кривизны (микрочастицы твёрдой фазы) оказываются в большей степени защищены стабилизатором, чем поверхности покрываемого изделия, что подавляет рост дисперсных частиц в объёме. Повышение температуры, вызывая ускорение выделения металла, требует более высоких концентраций добавки для стабилизации раствора.

Эффективным способом предотвращения дальнейшего роста металлических микрочастиц служит введение в состав раствора стабилизаторов. Предполагают, что стабилизаторы адсорбируются на поверхности металла, в том числе и на зародышах, образующихся в объёме раствора, и снижают скорость их роста [14]. В ряде случаев возможно и более глубокое взаимодействие стабилизаторов с зародышами. Если рост металлического зародыша прекращается, под действием кислорода он может раствориться, особенно если в растворе присутствует лиганд, с которым никель образует прочный комплекс. Добавки стабилизаторов, как правило, уменьшают скорость осаждения никеля, а при достаточно высокой их концентрации процесс вообще прекращается. Однако малые количества стабилизаторов могут приводить и к увеличению скорости металлизации. Необходимо отметить, что стабильность растворов не связана со скоростями реакций образования никель-фосфорного сплава и окисления гипофосфита, и реакции, протекающие в объёме раствора и на поверхности, не связаны друг с другом [179].

Стабилизаторы, вводимые в раствор при осаждении, делят на четыре типа: 1) соединения элементов VI группы (серы, теллура, селена, например, тиомочевина, тиоцианат, меркаптобензотиазол, тиокислоты и др.), 2) ненасыщенные органические кислоты (малеиновая, итаконовая и др.), 3)

катионы тяжелых металлов, например, олова (II), свинца (II), меди (II) и др., 4) кислородсодержащие анионы-окислители ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- , BrO_3^- , AsO_2^- , MoO_4^{2-} и др). [14, 17, 18, 235]. Подробная сводка используемых стабилизаторов приведена в работе М. Шалкаускаса и А. Вашкялиса [14].

Действие стабилизаторов сводится к двум механизмам: одни (катионы Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+}) осаждаются на активной поверхности металла ингибируют основную реакцию осаждения никеля [86]; другие (такие, как гидросульфид, сульфид, арсенид, иодид-ионы) могут адсорбироваться на каталитически активных участках поверхности и при слишком большом содержании отравлять её для реакции осаждения металла, снижая скорость осаждения [17, 236, 237]. Стабилизаторы 1 и 4 типа эффективны при концентрации ниже 10^{-5} мас.%, а при содержании выше $3 \cdot 10^{-5}$ мас.% полностью останавливают процесс осаждения; стабилизаторы 2 и 3 типа эффективны в концентрациях соответственно 10^{-1} – 10^{-3} и 10^{-3} – 10^{-6} моль/л [19]. Стабилизаторы не только снижают опасность реакции в объёме раствора, но и оказывают разнообразное влияние на скорость осаждения и свойства получаемых покрытий. Так, они могут соосаждаться с никелем, как сера из серосодержащих соединений или свинец из ацетата свинца [238–240], служить блескообразователями или выравнивающими агентами [241], влиять на содержание фосфора в покрытии [242], изменять пористость покрытий, влиять на коррозионную стойкость покрытий вследствие соосаждения или снижения пористости. Роль стабилизаторов могут играть и некоторые классы поверхностно-активных веществ, диспергаторы, эмульгаторы (перфторалкилсульфонаты калия, лаурилтриметиламмоний хлориды, N-олеилбетаин и др.) [242]. Высказано мнение, что замена свинца на висмут и сурьму способствует существенному увеличению коррозионной стойкости покрытия [243].

Сопоставление свойств стабилизирующих добавок позволяет объединить их в группу каталитических ядов для реакций с восстановителями [244, 245].

Органические азото- и серосодержащие микродобавки, адсорбируясь на каталитической поверхности, влияют на протекание и основной, и побочной реакций и могут оказывать влияние на каталитическую активность Ni-P покрытий [246–259]. При этом азотсодержащие добавки, как правило, увеличивают скорость окисления гипофосфита, тогда как серосодержащие добавки при небольших концентрациях увеличивают ее, но при росте концентраций – резко снижают [259, 260]. Установлено, что введение гуанидина в электролит химического никелирования уменьшает пористость и выравнивает микроструктуру поверхности покрытий, увеличивая их защитную способность, тогда как тиомочевина не снижает пористость покрытий [261].

Предложены также многокомпонентные стабилизаторы процесса химического никелирования [262].

Как подчёркивает К.М. Горбунова, правильно составленные растворы для химического никелирования термодинамически нестабильны, но кинетически стабильны. Их разложение ведёт к выделению металла, но оно имеет место только на катализаторе. Возможность длительного ведения процесса с получением толстых слоев никель-фосфорных покрытий указывает на его автокаталитический характер [45].

Интересно, что стабильность ванны химического никелирования можно повысить, перемешивая раствор воздухом. Так, при барботаже через раствор чистого кислорода потенциал осаждения смещался с $-0,62$ до $-0,5$ В, т.е. повышалась стабильность ванны [183].

В присутствии стабилизаторов скорость осаждения никель-фосфорного сплава не только стабилизируется, но и нередко возрастает по сравнению с нестабилизированным раствором. Отмечая, что подобное явление не согласуется с тем фактом, что стабилизаторы являются ядами каталитического дегидрирования и соответственно разложения гипофосфита и должны снижать скорость гетерогенного восстановления металла на изделии, К.М. Горбунова высказывает предположение [45], что присутствие этих веществ затормаживает

«паразитное» разложение раствора, протекающее на дисперсных частицах твёрдой фазы очень малого размера и практически невидимое; такое удержание состава раствора в рабочем состоянии в присутствии стабилизаторов компенсирует вызываемый ими эффект отравления каталитической поверхности.

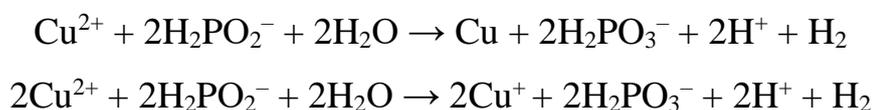
Наиболее часто используемыми стабилизаторами являются тиомочевина и ацетат свинца; их стабилизирующий эффект описан в работах [237, 263]. При низких концентрациях порядка 10^{-4} мас.% тиомочевина увеличивает скорость осаждения и увеличивает кристалличность осадка, давая шероховатую морфологию, тогда как ацетат свинца в той же концентрации снижает скорость осаждения и снижает его кристалличность, давая относительно гладкую и хорошо текстурированную морфологию.

В работе [242] изучено влияние тиомочевины, ацетата свинца и янтарной кислоты на процесс химического никелирования из лактатного раствора (рН 4,5). Установлено, что тиомочевина увеличивает скорость осаждения при концентрации до $8 \cdot 10^{-5}$ мас.% и начинает ингибировать процесс при концентрации 10^{-4} мас.%. Подобным образом янтарная кислота увеличивает скорость осаждения при концентрации до 12 г/л и проявляет ингибирующий эффект при концентрациях свыше 15 г/л. Добавление ацетата свинца снижает скорость осаждения даже при концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ мас.% и увеличивает ингибирующий эффект при возрастании концентрации до 10^{-4} мас.%. Введение этих добавок в раствор изменяет содержание фосфора в покрытии; ацетат свинца (10^{-4} мас.%) способствует увеличению содержания фосфора, тогда как тиомочевина ($8 \cdot 10^{-5}$ мас.%) и янтарная кислота (12 г/л) вызывают снижение содержания фосфора. Рентгеновскими методами установлено, что покрытие, полученное в присутствии ацетата свинца, имеет аморфную структуру, тогда как присутствие тиомочевины и янтарной кислоты формирует покрытия, в которых обнаруживаются элементы кристаллической решётки никеля. Различие в используемых концентрациях стабилизаторов (тиомочевины и

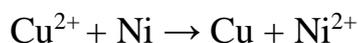
ацетата свинца) и янтарной кислоты указывает на различный механизм их действия.

Отмечается [264], что скорость в присутствии тиомочевины и др. тиосоединений менее 15 мкм/ч, тогда как для промышленного применения нужно более 20 мкм/ч.

В последнее время в качестве стабилизаторов используют ионы меди, причем они оказывают также сглаживающий эффект на поверхность осадка [265–276]. R. Tarozaitе полагает [265], что в присутствии Cu^{2+} происходит адсорбция и восстановление до меди с соосаждением в сплав и до катиона Cu^+ , который действует как стабилизатор:



Эти реакции протекают только на активированной никелевой поверхности, поскольку медь не катализирует окисление гипофосфита. Кроме того, на никелевом осадке может протекать замещение:



По мнению И.В. Петухова [267], выравнивающее действие ионов меди в процессе осаждения заключается не в снижении размеров образующихся «сфероидов», а в их более равномерном распределении по размерам; выравнивающее действие ионов меди проявляется в условиях, способствующих формированию покрытий с развитой поверхностью (повышенная температура, плотность загрузки, диффузионные затруднения по доставке ионов никеля к растущей поверхности).

Как уже указывалось выше, для устранения негативного влияния стабилизаторов на скорость осаждения покрытий в раствор дополнительно вводят вещества-ускорители. Вместе с тем, можно подобрать такую концентрацию стабилизатора, при которой он не будет снижать скорость осаждения покрытия.

Поскольку в процессе осаждения происходит подкисление раствора, для поддержания необходимого значения рН используются различные буферы. В кислой среде работоспособны буферные системы на основе органических кислот (ацетаты, оксиацетаты, сукцинаты, лактаты и др.); в щелочной среде используется цитратный, пиррофосфатный и аммиачный буферы. Нередко в составе раствора совмещаются функции лигандов и буферных агентов.

1.3.3. Факторы, влияющие на процесс осаждения

Основными факторами, влияющими на процесс осаждения, состав и свойства получаемых покрытий, служат количественный состав раствора, его кислотность и условия осаждения (температура, плотность загрузки, продолжительность процесса).

Влияние концентраций компонентов. А. Brenner и G. Riddell нашли [2], что при температуре 90 °С и рН 4–6 автокаталитическое осаждение никеля без наложения объёмной реакции происходит в широком диапазоне концентраций основных компонентов: от 3 до 100 г/л (0,05 до 1,7 моль/л) никеля и от 10 до 100 г/л (0,08 до 0,94 моль/л) гипофосфита. G. Gutzeit и A. Kreig определили [277], что соотношение концентраций ионов никеля и гипофосфита должно находиться в пределах от 0,25 до 0,60, оптимально 0,30–0,45. В промышленных кислых ваннах химического никелирования концентрация ионов никеля обычно составляет от 4,5 до 11 г/л (0,08–0,19 моль/л), а концентрация гипофосфита 0,18–0,27 моль/л [12].

При концентрации никеля более 5 г/л (0,085 моль/л) она практически не влияет на скорость осаждения; порядок реакции становится нулевым по отношению к концентрации ионов никеля [278].

G. Gutzeit [49] установил и оптимальное соотношение никеля и гипофосфита в растворе, позволяющее достичь максимальной скорости осаждения (рис. 1.7). Следует заметить, однако, что эти данные получены для ацетатного раствора химического никелирования; нет уверенности, что в

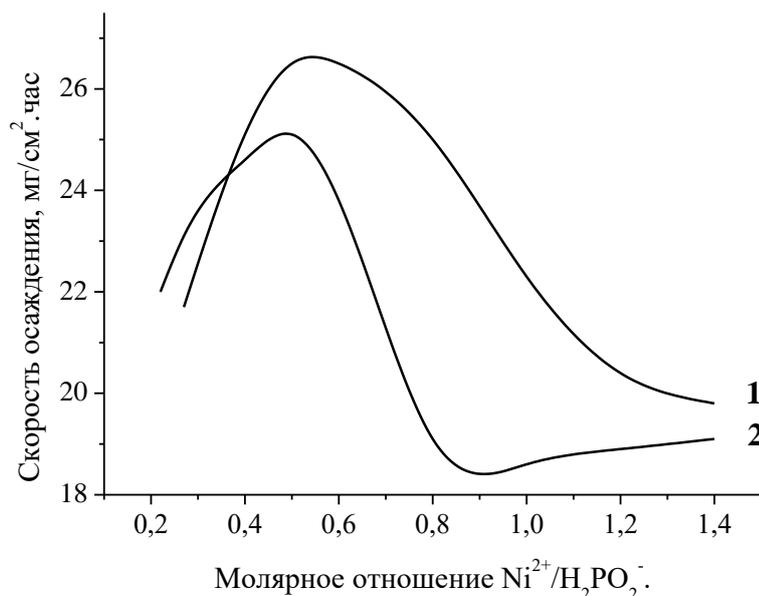


Рис. 1.7. Влияние соотношения никель/гипофосфит на скорость осаждения покрытия: 1 – при pH 5,5, 2 – при pH 4,6 [106].

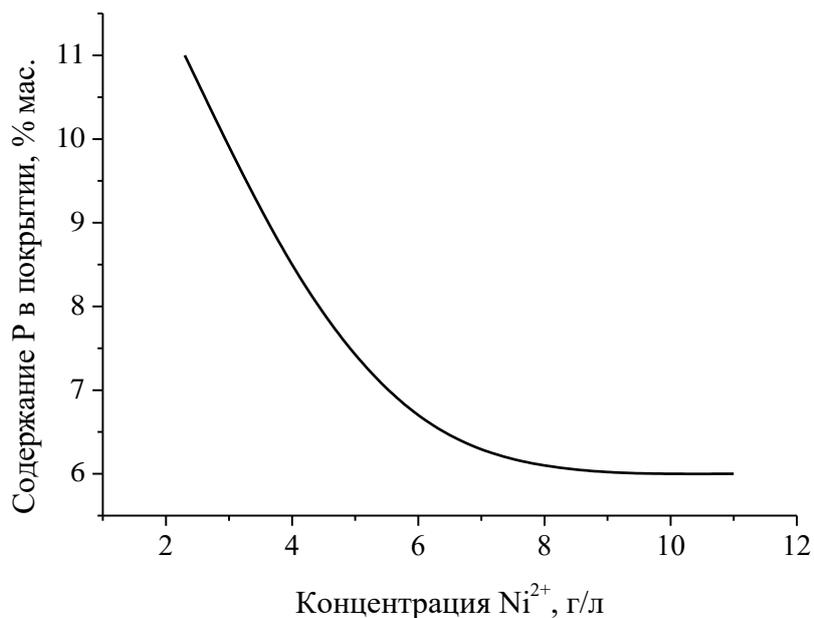
электролитах, содержащих более прочные никелевые комплексы, сохраняются те же закономерности.

Изменение концентраций основных компонентов раствора влияет и на состав образующихся покрытий. При постоянном содержании гипофосфита в растворе содержание фосфора в получаемых покрытиях снижается при увеличении концентрации ионов никеля до 5,8 г/л (0,1 моль/л) и при дальнейшем росте концентрации никеля практически не изменяется (рис. 1.8а) [274]. Увеличение концентрации гипофосфита вызывает рост содержания фосфора в получаемых покрытиях [213, 214] (рис. 1.8б).

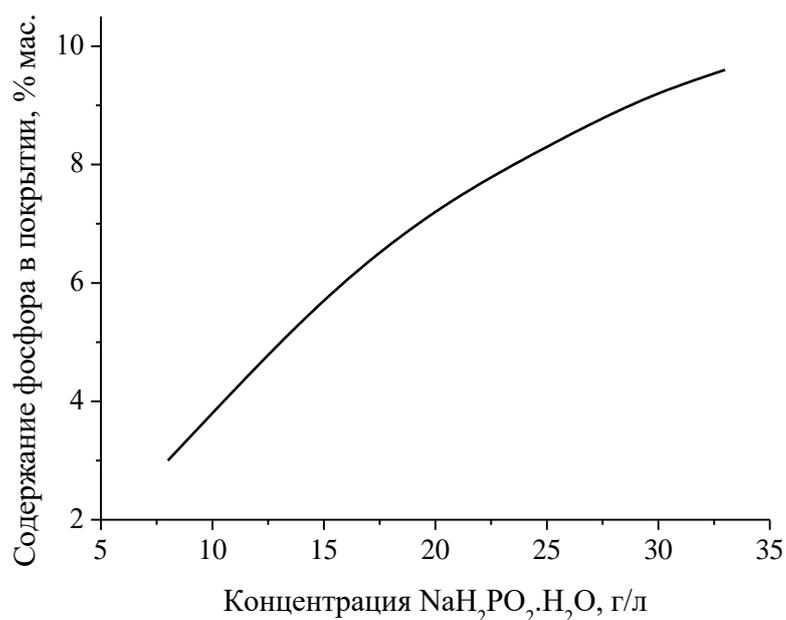
Если осаждение никеля имеет первый порядок по гипофосфиту, то осаждение фосфора, как определил W.G. Lee [279] – второй порядок по гипофосфиту. Он предложил следующее эмпирическое кинетическое уравнение на основании своих экспериментальных данных:

$$dV(P)/dt = K [H_2PO_2^-]^{1,91} \cdot [H^+]^{0,25}$$

Это уравнение показывает, что осаждение фосфора катализируется



а)



б)

Рис. 1.8. Влияние концентрации Ni^{2+} (а) и гипофосфита (б) на содержание фосфора в покрытии [274].

кислотой (содержание фосфора растет при подкислении раствора). С другой стороны, экспериментальные данные для скорости осаждения никеля приводят к эмпирическому уравнению:

$$dV(\text{Ni})/dt = K [\text{H}_2\text{PO}_2^-]/[\text{H}^+]^\beta$$

где β – порядок реакции по концентрации H^+ ; это уравнение показывает, что восстановление никеля катализируется щелочью (осаждение никеля усиливается при снижении кислотности).

С. de Minjer и А. Brenner исследовали [57] влияние концентрации лигандов на скорость осаждения. Небольшое введение их в раствор химического никелирования вызывает увеличение скорости осаждения, затем при увеличении содержания лигандов скорость осаждения проходит через максимум и начинает снижаться (рис. 1.9).

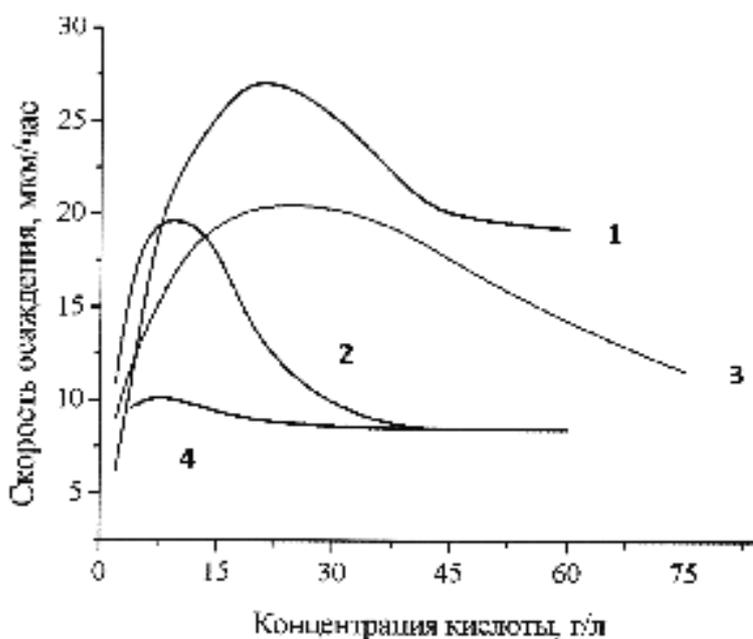


Рис. 1.9. Влияние концентрации органической кислоты на скорость осаждения. Состав раствора (г/л): Ni^{2+} – 7,5, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 10, pH 4,5. 1 – молочная кислота, 2 – янтарная кислота, 3 – гликолевая кислота, 4 – глицин [57].

Наличие максимума авторы объясняли низкой адсорбцией лиганда на каталитической поверхности при небольшой концентрации, что увеличивает скорость реакции; усиление адсорбции затрудняет её протекание.

G.O. Mallory полагает [17], что восходящая ветвь кривой обусловлена

буферирующим действием лигандов; максимальные скорости наблюдаются, когда никель лишь частично связан ими в комплекс; рост концентрации лигандов приводит к образованию более прочных насыщенных лигандами комплексов, которые разряжаются с трудом. При этом увеличение прочности комплекса (его константы устойчивости) снижает количество свободных ионов никеля, адсорбирующихся на каталитической поверхности, и скорость осаждения никеля, поэтому покрытие обогащается фосфором; напротив, при использовании слабых комплексов значительное количество ионов никеля получают возможность адсорбироваться и восстанавливаться на поверхности, поэтому скорость осаждения никеля возрастает, а содержание в покрытии фосфора снижается. Таким образом, присутствие в растворе комплексов с низкой величиной константы устойчивости способствует осаждению с высокой скоростью покрытий с пониженным содержанием фосфора, тогда как комплексы с высокой величиной константы устойчивости обеспечивают получение покрытий с низкой скоростью, но содержащих большее количество фосфора. К первому типу относятся растворы с молочной кислотой, ко второму – цитратные электролиты химического никелирования.

pH раствора. Химическое осаждение никелевых сплавов возможно в широком диапазоне pH: от 4 до 11. При этом в состав электролита, за исключением сильноокислых растворов, должны обязательно входить комплексообразующие агенты, поскольку появление свободных ионов никеля приведёт к выпадению осадков основных солей и гидроксида никеля, оказывающих дестабилизирующее действие на раствор химического никелирования.

В кислой среде увеличение pH способствует увеличению скорости осаждения, возможно, из-за затруднений, которые испытывает побочная реакция выделения водорода (рис. 1.10).

Состав и свойства покрытий, полученных в растворах с различной

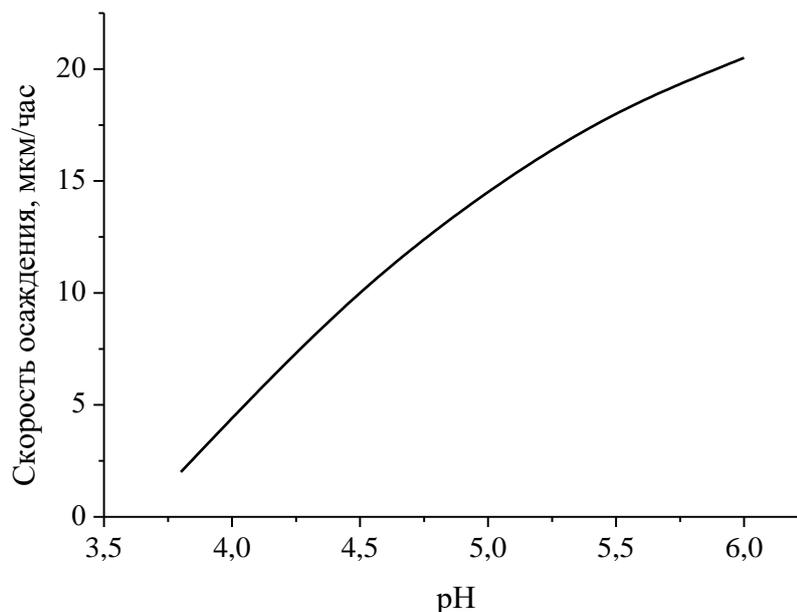


Рис. 1.10. Влияние pH на скорость осаждения. Состав раствора, г/л: Ni^{2+} -6, гликолевая кислота – 25, $\text{NaN}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 25. Температура 87 °С. [278]

средой, существенно отличаются [19]. Если подкисление раствора способствует увеличению содержания фосфора в образующихся осадках (при pH 4 до 25 ат.%), то подщелачивание раствора вызывает снижение количества фосфора, включающегося в покрытие. Увеличение pH с 4 до 5,2 снижает содержание фосфора в покрытии с 13,4 до 8,8 мас.% [17], а при pH 11 оно составляет менее 1 мас.% [19].

При этом повышение pH приводит к снижению растягивающих напряжений, характерных для покрытий, образующихся в кислых растворах, и увеличению напряжений сжатия, присутствующих в осадках, полученных в щелочных растворах. Отмечается, что покрытия из кислых растворов обладают лучшей адгезией к стальной основе. Из щелочных растворов осаждаются покрытия, которые хуже защищают от коррозии и износа вследствие меньшего содержания фосфора и повышенной пористости; они обычно используются для металлизации полимерных подложек при пониженной температуре.

Температура - один из существенных факторов, оказывающих влияние

на скорость процесса и на состав покрытий. Зависимость скорости нанесения покрытий от температуры в области 25–100 °С имеет экспоненциальный характер [1, 18]. Для получения защитных и износостойких покрытий с приемлемой скоростью требуется температура от 60 °С и выше; кислые ванны обычно работают при температурах 85–95 °С.

Разработаны растворы, работоспособные при пониженных температурах (таблица 1.19), которые применяются, как правило, для металлизации пластмасс.

Таблица 1.19. Среднетемпературные растворы химического никелирования [1].

Состав раствора (г/л)	Раствор				
	1	2	3	4	5
Хлорид никеля	12	25	-	24	-
Сульфат никеля	17	-	25	-	32
Гипофосфит натрия	-	15–25	25	32–42	31
Янтарная кислота	-	8–12	-	-	-
Борная кислота	15	-	-	-	-
Пирофосфат натрия	-	-	50	-	-
Едкий натр	-	4	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	27	-
Фторид натрия	5	1-2	-	-	-
Нитрит натрия	-	-	-	0,1	-
Нитрилотриметилен- трифосфоновая кислота	-	-	-	-	36
Дигидрофосфат натрия	-	-	-	-	12
Дигидрофосфат калия	-	-	-	-	9
рН	6	4,8	9–10	9	5,5

Для осаждения химического никель-фосфорного покрытия при комнатной температуре предложен [195] следующий состав (г/л): сульфат или хлорид никеля – 10–50, гипофосфит натрия – 10–50, пирофосфата натрия – 10–100, аммиак (58%) – 5–40 мл/л, рН 9–11,5. Можно упомянуть и такой состав (г/л): хлорид никеля – 30, гипофосфит натрия (безводный) – 30, янтарнокислый натрий – 16–20, хлорид аммония – 45–55, метилат натрия – 3–22, рН 7–9 [1].

Необходимо заметить, что свойства покрытий, получаемых при пониженных температурах, могут существенно отличаться от свойств традиционных никель-фосфорных покрытий ввиду того, что снижение температуры приводит к уменьшению содержания в них фосфора.

Плотность загрузки (отношение величины покрываемой поверхности к объему раствора) также оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса, поскольку при её изменении меняется скорость расходования компонентов [280].

Установлено [281], что при малой степени загрузки ($\leq 0,3$ дм²/л) расход гипофосфита вследствие процесса термического разложения в объёме тот же, что и при плотности загрузки 1,2 дм²/л. Кроме того, в таких условиях затрудняется осаждение покрытия на острых углах, кромках, что объясняется усилением конвекции и увеличением концентрации стабилизатора. Оптимальная плотность загрузки, по его мнению, составляет 1,5–3,5 дм²/л. При нанесении покрытий на мелкие детали для полной выработки раствора рекомендовано [282] использовать плотность загрузки 26–31 дм²/л (толщина 0,5–0,6 мкм).

Однако для большинства кислых растворов химического никелирования благоприятным считается отношение, равное 1–3 дм²/л.

Продолжительность обработки. Скорость реакции химического никелирования, в отличие от гальванических процессов, не остаётся постоянной в процессе осаждения покрытий.

В первые 10–15 мин обработки скорость осаждения зависит от природы и степени подготовки покрываемой поверхности. В дальнейшем устанавливается стационарный режим процесса, и скорость уменьшается практически линейно с ростом продолжительности в связи с расходом основных компонентов раствора. Эту закономерность подтверждают данные различных исследователей, полученные при использовании разных растворов, например, рис. 1.11, 1.12 [240, 242].

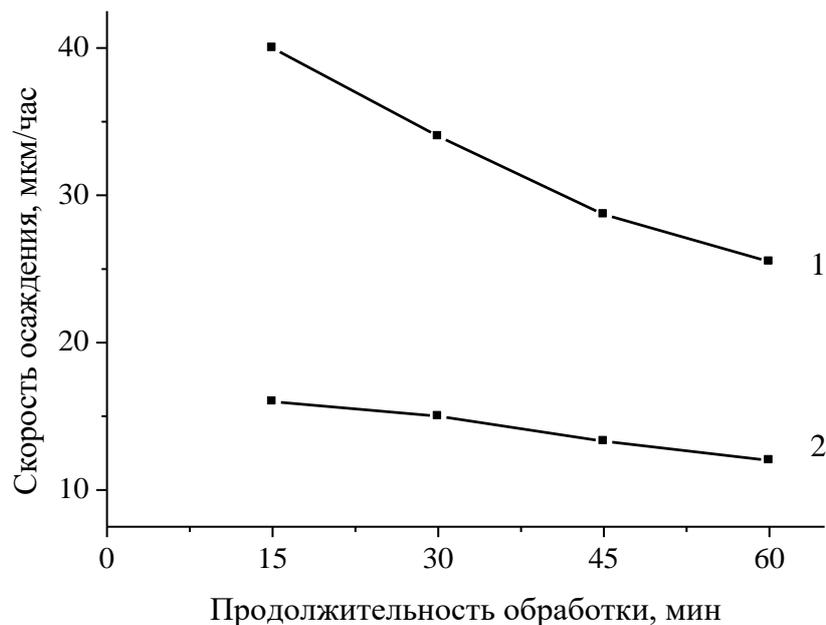


Рис. 1.11. Зависимость скорости осаждения от продолжительности обработки в лактатном растворе: 1 – с добавкой $8 \cdot 10^{-5}$ мас.% тиомочевины, 2 – с добавкой 10^{-4} мас.% ацетата свинца [242].

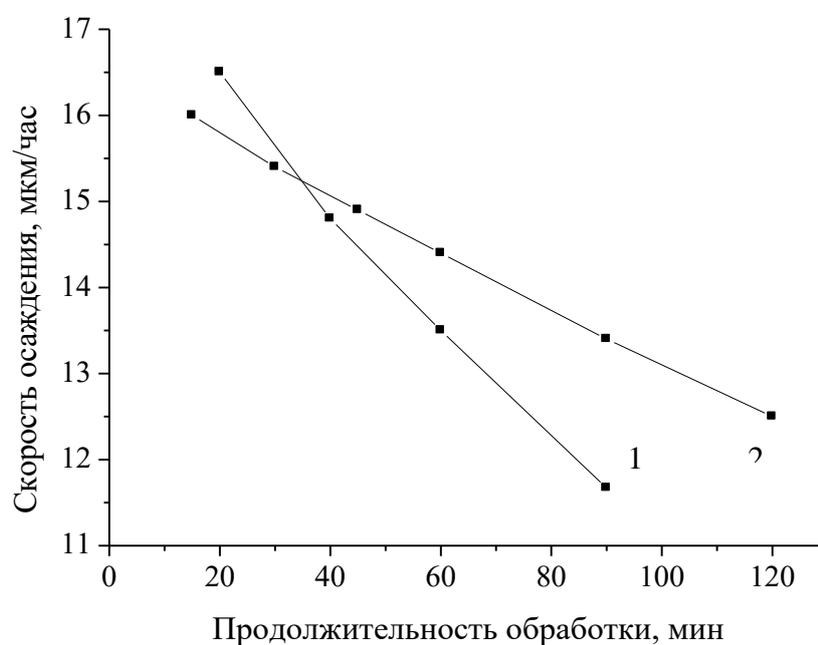


Рис. 1.12. Зависимость скорости осаждения от продолжительности обработки в ацетатном растворе: 1 – на стали, 2 – на никеле [240].

Поскольку скорость осаждения изменяется с временем обработки, а также зависит от температуры и плотности загрузки, зачастую трудно сравнивать данные различных авторов и проводить сравнительную оценку различных растворов.

Дополнительные физические воздействия. Интенсификации химического восстановления никеля можно достичь путём наложения ультразвукового или высокочастотного электромагнитного полей. При использовании УЗ-колебаний за счёт кавитационного воздействия скорость осаждения никель-фосфорных покрытий может быть увеличена в 3–5 раз [283]. Аналогичного эффекта можно добиться при использовании токов высокой частоты, позволяющих проводить поверхностный нагрев образца до необходимой температуры, сохраняя практически холодным основной объём раствора; это способствует и повышению стабильности раствора [284].

В работе [285] осаждение проводили с наложением ультразвукового поля частотой 20 кГц. Скорость осаждения при температуре 70 °С оказалась выше, чем в растворе без наложения УЗ при 90 °С. При этом снижалось содержание фосфора в покрытии, увеличивались его микротвердость и блеск.

1.4. Длительная работа растворов химического никелирования

В процессе длительного использования электролита химического никелирования в его составе происходят значительные изменения, которые могут привести как к потере работоспособности самого раствора, так и к ухудшению свойств получаемых покрытий. Изменения первоначального состава раствора вызваны с одной стороны, быстрым расходом основных компонентов на реакции восстановления никеля, фосфора и водорода, а с другой стороны – накоплением продуктов реакции окисления гипофосфита – фосфитов.

В процессе осаждения происходит расходование основных компонентов, которое нарушает оптимальное соотношение между никелем и гипофосфитом

приводит к снижению скорости осаждения и изменению количественного состава покрытий. Концентрации основных компонентов, остающиеся в растворе через 50–75 мин после начала осаждения, в 3–6 раз ниже первоначальных и не могут обеспечить эффективного продолжения процесса химического никелирования. Поэтому эффективное проведение процесса химического никелирования требует корректирования состава раствора. Обычно для проведения корректирования состава используют данные анализа его количественного состава.

При корректировании раствора в нем вместе с фосфитами накапливаются и сульфаты, которые вводятся вместе с ионами никеля, причем накопление сульфата происходит медленнее, чем фосфита (0,3 моль сульфата на 1 моль фосфита). Хотя раствор остаётся стабильным, и скорость осаждения в нем мало меняется [286, 287], постепенное накопление фосфитов и сульфатов увеличивает вязкость раствора, что приводит к ухудшению свойств получаемых покрытий. При добавлении 1 моль фосфита в свежий раствор никелирования наводороживание увеличивается в 7–8 раз, а введение ещё и 0,35 моль сульфата – более чем в 10 раз [220]. Число пор и внутренние напряжения в покрытии возрастают в 3–5 раз [288].

Увеличение прочности никелевого комплекса с лигандом позволяет накапливать повышенные количества фосфита. В таких растворах накопление фосфита до 60 г/л вызывает лишь незначительное снижение скорости осаждения, тогда как обычно наблюдается резкое уменьшение скорости при накоплении фосфита. Возможно накопление фосфита натрия до концентрации 400 г/л. Значительное содержание фосфита в растворе может привести и к увеличению содержания фосфора в покрытии на 1–2 мас.%, при этом стационарный потенциал образца с покрытием смещается в сторону отрицательных значений [286].

При окислении гипофосфита на каждый восстановленный ион никеля образуется приблизительно три иона фосфита, или на 1 г никеля примерно 4 г

фосфита. При длительной работе ванны фосфит накапливается в растворе и начинает конкурировать с основным лигандом для никеля. Обычно это происходит, когда концентрация фосфита достигает 30 г/л. Фосфит никеля относительно плохо растворим, причем растворимость его снижается с ростом температуры. Гидроксикарбоновые кислоты (молочная и гликолевая) являются эффективными добавками, предотвращающими выпадение осадка фосфита никеля [12]. Рис. 1.12 показывает возможность накопления фосфита в растворе при изменении концентрации молочной кислоты.

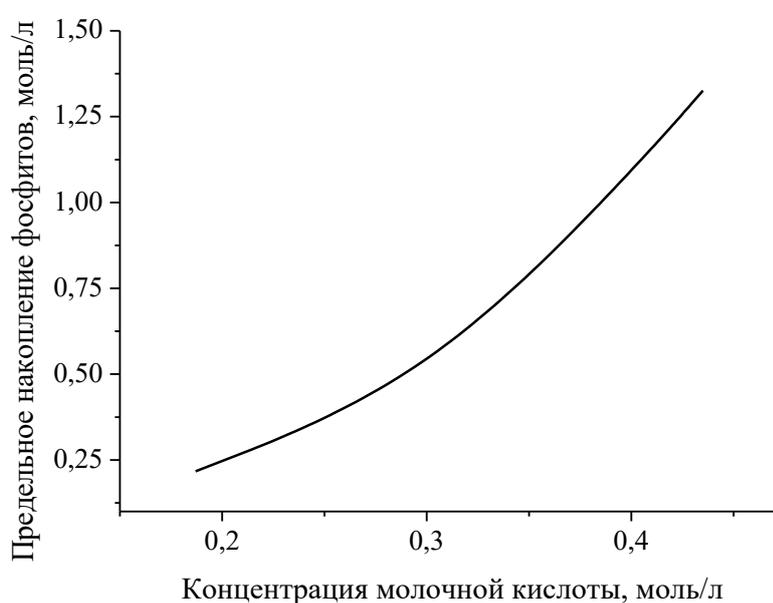


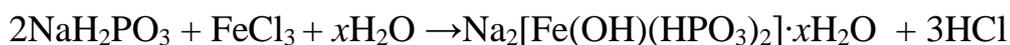
Рис. 1.12. Влияние молочной кислоты на растворимость фосфитов в растворе [17].

Фосфит никеля лучше растворим в более кислых растворах. Выпадение осадка фосфита никеля не только вызывает объёмную реакцию, выводящую из строя раствор, но и сказывается на свойствах покрытий: увеличение концентрации фосфита в растворе вызывает рост внутренних напряжений растяжения, что отрицательно сказывается на их защитной способности [203, 213].

В растворе при длительном использовании накапливаются и ионы, вносимые с корректировочными растворами. Так, введение сульфата или

хлорида никеля аккумулирует наличие сульфатов и хлоридов, необходимость введения щелочей для сохранения рН и новых порций восстановителя приводит к накоплению ионов натрия, калия или аммония. Их влияние на процесс химического никелирования недостаточно изучено. Показано [17], что увеличение концентрации сульфатов в растворе способствует увеличению растворимости фосфитов; количество фосфитов, которое вызывает осаждение никеля, увеличилось с 28 г/л (0,25 моль/л) до 70 г/л (0,7 моль/л) при добавлении 152 г/л сульфата натрия при рН 5,0.

Продление срока службы ванны химического никелирования требует удаления накапливающихся фосфитов или снижения их концентрации до приемлемого уровня. К.М. Горбунова и А.А. Никифорова предложили удалять накапливающиеся фосфиты с помощью хлорида железа (III) [8]. Реакция приводит к малорастворимому комплексу:



Для предотвращения загрязнения ванны следует добавлять хлорид железа в количестве меньшем, чем требует стехиометрия этой реакции. При добавлении хлорида железа из раствора удаляется частично и гипофосфит, кроме того, необходимо нейтрализовать возникающую дополнительную кислотность.

Предложено использовать для удаления фосфитов из ванны электродиализ [289-291] и ионный обмен с помощью слабоосновных анионитов [292]; отмечается, что одновременно с сорбцией фосфит-ионов происходит и конкурирующая сорбция других компонентов раствора [293, 294]. Регенерацию никеля из отработанных растворов можно осуществлять экстракцией [295], электролизом и сорбцией катионитом КУ-2-8 в H^+ -форме [221].

Предложен процесс регенерации раствора химического никелирования, включающий фильтрование для освобождения от дисперсной фазы фосфита никеля и обработку в электролизере, при которой происходит подщелачивание раствора и увеличение концентрации ионов никеля в растворе; утилизацию

ионов никеля из отработанных растворов проводят методом катионного обмена через свободную жидкую мембрану [296].

Очевидно, что задача снижения расхода химикатов на процесс химического никелирования до величин, сопоставимых с гальваническими процессами, требует разработки технологии, сокращающей слив отработанного раствора в стоки.

1.5. Получение тройных сплавов на основе никель-фосфорного покрытия

Поскольку количество металлов, которые могут быть получены химически, ограничено по сравнению с числом металлов, которые могут быть осаждены электрохимически, включения дополнительных металлических элементов в химически осажденное покрытие могут быть важным средством расширения диапазона химических, механических, физических, магнитных и других свойств. Ряд сплавов легко могут быть осаждены путем сочетания металлов, которые осаждаются самостоятельно; примером может служить совместное осаждение никеля и кобальта из щелочных растворов. Однако получены и сплавы, содержащие металлы, которые не могут сами по себе быть выделены по автокаталитическому механизму, но могут быть соосаждены с никелем.

В технической литературе, в основном в патентной, описано соосаждение в процессе химического никелирования с никелем и фосфором различных металлов: молибдена [299–309], кобальта [301–308], вольфрама [301, 319, 312, 313, 316–333], меди [268–271, 305, 309, 334–349], цинка [309, 312, 326, 350–360], марганца [309, 315, 351], железа [352, 361–367], хрома [332, 368, 369], индия [370, 371], олова [301, 310–312, 326, 350, 372–375], висмута [376], сурьмы [376], титана [310, 312], таллия [326], ванадия [326], рения [312, 377], церия [378], бериллия [312], родия [312], палладия [312, 379], платины [312], золота [312].

P.L. Cavallotti [93] указывает на существенные различия в поведении

металлов при электроосаждении и при химическом осаждении. Металлы, которые легко разряжаются на катоде с низким перенапряжением, такие как свинец, кадмий и цинк, являются ингибиторами и стабилизаторами при химическом никелировании. Никель, который электрохимически осаждается с очень высоким перенапряжением, химически легко осаждается из кислых и щелочных растворов. Кобальт, который катодно осаждается с высоким перенапряжением (но меньшим, чем никель), химически осаждается труднее и только из щелочных ванн. Железо, которое на катоде осаждается с высоким перенапряжением, но меньшим, чем никель и кобальт, химически осаждается только из специальных электролитов и при очень высоком рН.

Хром из ванны на основе Cr^{3+} на катоде осаждается с большим трудом, если только условия на поверхности не способствуют стабилизации Cr^{2+} ; химически он может быть соосажден, но также с большим трудом.

А. Brenner определял соосаждение никеля с кобальтом, железом и цинком как аномальное [379], поскольку более электроотрицательные металлы преимущественно осаждаются по сравнению с менее электроотрицательным никелем. Электроосаждение кобальта преимущественно по сравнению с никелем из простых растворов, тогда как химическое осаждение, как показывают данные многих исследователей [381–385], протекает в нормальных условиях с лёгким ингибированием при высоких концентрациях кобальта.

Железо ведёт себя подобно кобальту при электроосаждении с никелем, т.е. осаждается в первую очередь. В химическом процессе железо – сильный ингибитор и почти не осаждается, как показывают данные [386, 387].

Сплавы цинк-никель – типичные примеры аномального поведения при электроосаждении. Химическое соосаждение цинка с никелем протекает при очень низких концентрациях цинка, но существенно затруднено при высоких концентрациях [354-360].

Такие металлы, как вольфрам и молибден, не могут быть катодно получены из водных растворов их ионов, но соосаждаются с

электрокинетически инертными никелем, кобальтом и железом. При химическом восстановлении индуцированное никелем или кобальтом осаждение вольфрама и молибдена также происходит, причём это соосаждение вызывает снижение содержания фосфора в осадке [313, 327]. Для химического осаждения использовались в большинстве случаев щелочные электролиты на основе цитратных комплексов, в некоторых случаях с добавлением аммиака (рН обычно около 9); включение вольфрама снижало содержание фосфора во всех электролитах, только при очень высоких концентрациях вольфрама в электролите и ограниченной концентрации цитрата наблюдалось уменьшение содержания вольфрама в осадке одновременно со снижением содержания фосфора [313, 327–329]. Аналогично влияют на содержание фосфора в осадке молибден [313, 314], рений [377] и церий [378]. Соосаждение меди с никелем также несколько снижает содержание фосфора в осадке [270–272].

По мнению P.L. Cavallotti [93], линейное снижение содержания фосфора в сплаве при соосаждении третьего элемента в химическом процессе может быть связано с механизмом простого восстановления фосфора. Наблюдаемое замещение фосфора другими металлами объясняется тем, что они также восстанавливаются атомарным водородом в конкурирующей реакции.

Значительное влияние на соосаждение компонентов сплава оказывает рН раствора. В кислых растворах, содержащих катион гидроксония, снижение рН способствует снижению скорости осаждения и росту содержания фосфора в осадке. Поскольку разряд атомарного водорода предпочтителен при более низких значениях рН, образующийся при реакции окисления гипофосфита атомарный водород может служить восстановительным агентом для гипофосфита или фосфита, адсорбированных на поверхности, что приводит к повышенному восстановлению фосфора и снижению выделения в осадок никеля [388].

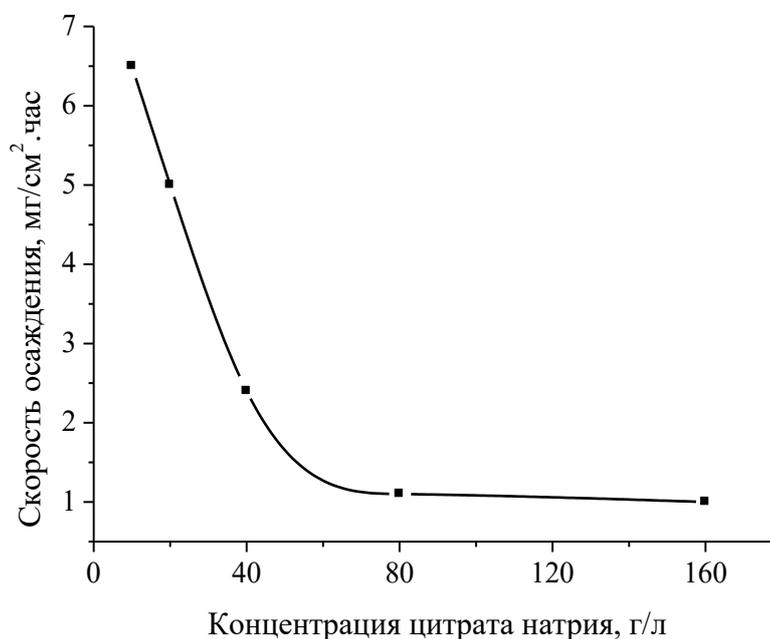
Нередко введение третьего компонента в химически осажденный сплав приводит к усилению блеска поверхности. Так, добавление кадмия, висмута,

сурьмы, теллура, меди и цинка позволяет получать более гладкие осадки. Введение в глицинатный раствор небольших количеств ионов меди способствует выравниванию поверхности (средняя шероховатость снижается с 9 до 1 нм [267]). Блескообразующий эффект оказывает и добавка небольшого количества ионов V^{3+} и Te^{4+} [323], при этом отмечается присутствие в осадке водорода, который удаляется при нагревании и идентифицируется хроматографически. Предполагается, что блестящие осадки образуются в тех случаях, когда добавки способны стабилизировать адсорбцию атомарного водорода на поверхности растущего осадка.

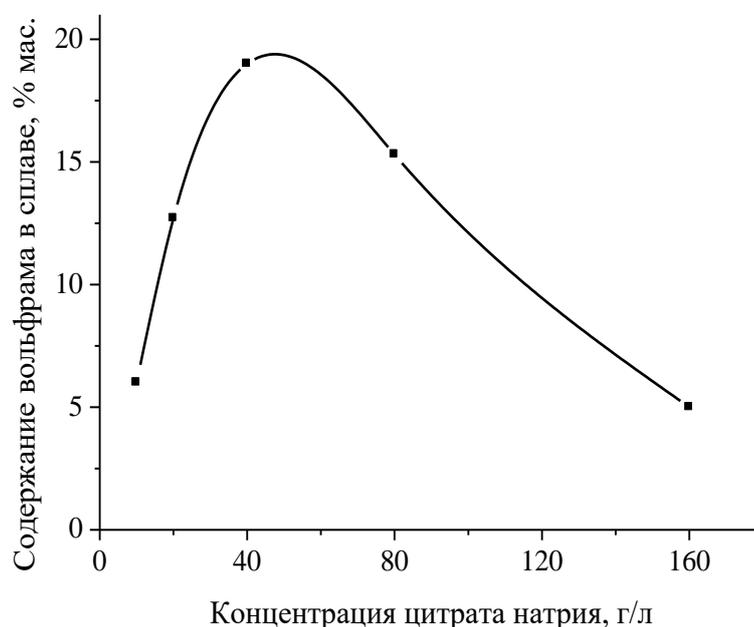
Осаждение тройных сплавов проводят, как правило, из щелочных растворов. Образование в щелочной среде прочных комплексов никеля затрудняет их разряд и способствует обогащению никель-фосфорного сплава третьим компонентом. Этой же цели служит повышение концентрации лиганда для никеля и понижение концентрации никелевой соли в растворе.

Интерес к покрытиям Ni-Co-P и Ni-Fe-P обусловлен их магнитными свойствами, определяющими возможность их использования в микроэлектронике. Осаждение сплава Ni-Co-P проводят из аммиачно-цитратных растворов. Интересно отметить, что кобальт соосаждается с никелем и фосфором только из щелочных растворов. Свойства и структура покрытий Ni-Co-P обсуждены в работах [389, 390]. Сплавы Ni-Co-P имеют более отрицательный коррозионный потенциал в нейтральных солевых растворах, чем Ni-P осадки, поэтому двухслойное осаждение Ni-P и последующее Ni-Co-P сплава обеспечивает повышенную коррозионную стойкость полученного покрытия в морских средах ввиду того, что наружный слой обеспечивает протекторную защиту внутреннего слоя [17]. Описаны технологические процессы нанесения этих покрытий на пленки полиэтилентерефталата непрерывным методом. Исследовано осаждение Ni-Fe-P покрытий из цитратных растворов [391, 392]. Наибольшее количество железа в сплаве составляет 60 мас. %.

Вольфрам может быть легко соосажден с никелем. Снижение концентрации цитрата в ванне приводит к снижению содержания вольфрама и фосфора в покрытии и повышению скорости осаждения (рис. 1.13).



а)



б)

Рис. 1.13. Влияние концентрации цитрата натрия на скорость осаждения Ni-W-P покрытий (а) и содержание в них W (б). Состав раствора (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 7, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 35, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 10, pH 8,2, 98 °C [392].

Эти осадки могут найти применение там, где требуется стойкость к высоким температурам, так как температура плавления существенно возрастает благодаря присутствию вольфрама. Покрытия, содержащие около 20 мас.% вольфрама, устойчивы к воздействию концентрированной азотной кислоты и 7 н. соляной кислоты и значительно лучше защищают сталь, чем никель-фосфорные покрытия [17].

G.O. Mallory исследовал [17] тройные сплавы с вольфрамом, молибденом, оловом из растворов, содержащих оксоанионы этих металлов и глюконат в качестве лиганда. Их результаты приведены в табл/ 1.20.

Таблица 1.20. Химическое осаждение сплавов никеля и фосфора с вольфрамом, молибденом и оловом [17].

рН	Температура, °С	Содержание компонентов сплава, мас.%			
		W	Mo	Sn	P
5	87	2,1	-	-	9,1
7		5,5	-	-	8,0
9		8,0	-	-	6,3
7	87	-	Следы	-	6,9
9		-	7,0	-	1,8
5	87	-	-	2,5	9,1
7		-	-	2,7	10,3
9		-	-	1,7	1,8
5	70	-	-	8,9	3,2
7		-	-	6,2	2,3
9		-	-	3,5	1,3

Добавление 1,5 г/л перрената калия к щелочной ванне химического никелирования (30 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л NH_4Cl , 85 г/л $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 г/л $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рН 9) позволило при температуре 98 °С получить сплавы, содержащие более 45 мас.% рения (несмотря на низкую концентрацию соли рения по сравнению с солью никеля в растворе) и имеющие температуру плавления около 1700 °С (по сравнению с 885 °С для химического никеля), а добавление 7,5 г/л сульфата цинка – к получению покрытий, содержащих до 15 мас.% цинка. Получаемые покрытия являются электрохимически активными и

могут служить протекторами для стальных деталей, заменяя кадмий на деталях сложной формы и резьбовых соединениях [393].

Одним из предлагаемых способов совершенствования качества получаемых покрытий является введение в состав никель-фосфорных покрытий меди. Из щелочных гипофосфитных ванн получают тройные сплавы с большим содержанием меди (от 70 до 99 мас.%) [18]. Сплав, содержащий 1,7 мас.% меди, 8,2 мас.% олова и 16,3 мас.% фосфора, обеспечивает превосходную защиту алюминия и стали при воздействии солевого тумана [35]. Покрытия Ni-Cu-P, содержащие большое количество меди (20–70 мас.%), отличаются рядом ценных свойств – они малопористы, пластичны, немагнитны, имеют хороший внешний вид, устойчивы к коррозии [164, 394–396]. Ф. Ве установлены очень высокие защитные свойства Ni-P-Cu покрытий в 5% NaCl и 10% H₂SO₄; отмечается, что пористость покрытий в значительной мере определяется содержанием меди [396].

Изучены структура и состав Ni-P-Cu покрытий, осажденных из цитратно-аммиачного раствора при pH 7,5–9 и температуре 90 °C [394]. При содержании фосфора менее 7 мас.% покрытие имело преимущественно кристаллическую структуру, при его содержании более 7 мас.% - аморфную. При pH 8 получался осадок, содержащий 21,66 мас.% Ni, 11 мас.% Cu, 60 мас.% P, который изменял фазовый состав при нагреве. При 366,5–461,4 °C аморфная фаза кристаллизовалась в сплавы Ni-Cu; Ni₅P₂ и Ni₃P.

Технология получения покрытий Ni-P-Cu описана в работах [340-342, 398, 399] (таблица 1.21).

В работах [358, 359] изучено осаждение медь-никель-фосфорного покрытия с большим содержанием меди (от 20 до 100 мас.%) из цитратной ванны при 78 °C. При pH 5–7 соосаждение никеля было минимально, рост pH от 7 до 9 приводил к увеличению содержания Ni до 8,5 мас.%, а P до 11,5 мас.% и снижению содержания Cu с 97,5 до 17,5 мас.%. При этом скорость осаждения возрастала до 6,5 мкм/ч, а покрытие приобретало гладкую поверхность.

Таблица 1.21. Условия осаждения химических покрытий Ni-P-Cu.

Состав раствора и условия осаждения	Раствор			
	1[341]	2[340]	3[398]	4[342]
Состав раствора, г/л:				
Сульфат никеля	17-22	11-13	-	8-12
Ацетат никеля	-	-	40-60	-
Сульфат меди	0,8-1,2	2,5-3,5	1,0-1,4	1,2-2,5
Гипофосфит натрия	17-22	18-22	8-16	20-30
Цитрат натрия (калия)	45-55	-	50-70	40-50
Хлорид аммония	35-45	-	-	-
Аммиак (25%) мл/л	33-36	-	10-20	-
Пирофосфат калия	-	48-52	-	-
Ацетат натрия	-	-	40-60	8-30
Гидрофосфат натрия	-	12-16	-	-
Лаурилсульфат натрия	-	0,005-0,01	-	-
Хлорид индия	-	-	1,0-1,4	-
Условия осаждения:				
рН	8,8-9,0	9,0-9,2	-	8-9
Температура, °С	80-90	60-80	-	80-90
Плотность загрузки, дм ² /л	2	2-4	-	-
Содержание Cu, мас.%	8-12	до 40	-	50-60
Содержание P, мас.%	6-9	-	-	5-10
Скорость осаждения, мкм/ч	7-9	4-5	-	1-2

Предложенные технологии имеют ряд недостатков. Введение большого количества меди ухудшает прочностные свойства покрытия. Состав сплава в значительной степени зависит от условий осаждения и может изменяться при увеличении продолжительности процесса; нестабильными становятся и свойства получаемых покрытий. Процесс корректирования раствора, необходимый для его длительной эксплуатации, затруднен ввиду необходимости анализа дополнительного компонента. Скорость осаждения тройных сплавов низка, что делает предложенные технологии непригодными для промышленного использования.

В то же время предприняты попытки осаждения покрытий никель-фосфор, легированных небольшим количеством меди [400–402]. Так, G.O. Mallory показал [334], что при проведении процесса в кислой среде покрытие

сохраняет большое количество фосфора и легируется небольшим количеством меди (1 мас.% при 12 мас.% фосфора), что придает осадкам гладкость, блеск, повышенную пластичность и коррозионную стойкость. Такие осадки, остающиеся неферромагнитными даже при повышенных температурах, используются в качестве предварительного слоя на алюминиевых дисках памяти компьютеров перед нанесением магнитного слоя. Интерес к таким низколегированным медью покрытиям вызван возможностью сохранения прочностных характеристик, свойственных никель-фосфорным покрытиям. Микротвёрдость покрытий остается на уровне Ni-P сплава (5,8–8,3 ГПа), а его износ в 3–3,5 раза ниже, чем закаленной стали 45.

S. Armutyanov и др. использовали для осаждения пленок Ni-P-Cu толщиной 12–17 мкм на полированных подложках сплавов магния и алюминия цитратно-ацетатный раствор с рН 4,7 [399]. Китайские исследователи осаждали легированное медью никель-фосфорное покрытие из цитратного раствора при рН 5–6 и температуре 80–85 °С; скорость осаждения составляла 8–12 мкм/ч [401]. Блестящие аморфные покрытия, содержащие 0,38–5,27 мас.% Cu и 7,23–14,30 мас.% P, получены с использованием ультразвукового генератора на органическую полимерную мембрану, в частности, на прозрачную плёнку для проектора [402].

Согласно приведенным данным, авторам не удалось достичь высокой скорости осаждения сплава никель-медь-фосфор, поэтому такие технологии не могут конкурировать с традиционным химическим никелированием.

1.6. Получение химических композиционных покрытий

В качестве третьего компонента химического никель-фосфорного покрытия могут выступать и сложные неорганические и органические вещества. При этом формируются химические композиционные покрытия. Если вводятся частицы твёрдых веществ, покрытие приобретает дополнительную твёрдость и износостойкость; возможность использования

химических композиционных покрытий никель-фосфор-твёрдые дисперсные частицы с улучшенной износостойкостью для повышения производительности при металлообработке, шлифовке, отделке и резке металлов описана в работах [131, 403–405]. При введении относительно мягкого компонента образуется покрытие с низким коэффициентом трения (0,1–0,2), которое можно использовать в качестве антифрикционного [406]. Например, при добавлении в состав Ni-P покрытия 15–25 об.% частиц SiC или алмаза микротвёрдость без термообработки составляет примерно 5,7 ГПа и после неё около 14 ГПа, а при добавлении тефлона в тех же количествах соответственно 3 ГПа и 5 ГПа, обладая исключительной износостойкостью. Данное покрытие широко используется при изготовлении различных насосов [407]. Предложено также вводить одновременно твёрдые и мягкие дисперсные частицы, например, нитрид бора и тефлон [408]; микротвёрдость полученного покрытия составляет 9,5–9,7 ГПа после термообработки при 360 °С, а коэффициент трения в процессе приработки снижается с 0,28 до 0,19. При одновременном введении в состав покрытия твёрдых (SiC) и мягких (фторопласт) частиц отмечен синергетический эффект в отношении противостояния износу и антипригарных свойств [409]. Коэффициент трения никель-фосфорного покрытия с частицами фторопласта в начале испытаний был ниже (0,07), чем с включениями MoS₂ (0,18), однако в процессе трения они подвергались износу в большей степени [410].

В качестве дисперсной фазы вводятся диоксид кремния [411–413], оксид хрома [157], оксид алюминия [414–420], феррит [421], карбид кремния [421, 422, 425], диоксид титана [419, 424], карбид вольфрама [425, 426], алмаз [422, 427–433], тефлон [394, 406, 422, 413, 426, 433–439], карбид бора [440], графен [441–444], сажа [445], борид титана [446], нитрид кремния [417, 447, 448], карбид циркония [449], гидроксиапатит [450], фторид кальция [451], нитрид титана [416], нитрид олова [448], дисульфид молибдена [420, 452].

Микрофотографии поперечных шлифов химических композиционных покрытий показывают, что они состоят из равномерно распределенных в металлической матрице частиц дисперсной фазы, за исключением прилегающего к подложке тонкого слоя с повышенной концентрацией включений, который описан Р.С. Сайфуллиным [433]. Содержание частиц дисперсной фазы в композиционном покрытии зависит от природы частиц, их концентрации в растворе и интенсивности перемешивания.

Увеличение содержания дисперсной фазы в композиционном покрытии обычно сопровождается некоторым уменьшением содержания в нем фосфора. Одновременно снижается плотность покрытия, поскольку материалы дисперсной фазы обычно имеют плотность ниже, чем никель-фосфорная матрица. По мнению Р.С. Сайфуллина [433], слой адсорбированных дисперсных частиц, способствуя удалению пузырьков водорода с поверхности и обновлению приэлектродного слоя раствора, облегчает разряд катионов никеля.

Р.С. Сайфуллин приводит следующие основные характеристики химического осаждения композиционных покрытий на примере Ni-P-Al₂O₃ [433]: 1) соосаждение частиц обильное и при концентрации 1–15 г/л уже достаточное для включения 8–10 мас.% частиц дисперсной фазы, причём зависимость содержания частиц в покрытии от их концентрации в растворе имеет максимум; 2) при повышении содержания Al₂O₃ до 8 мас.% износостойкость увеличивается в 4 раза; 3) при наличии дисперсных частиц твёрдость возрастает на 15–25%, достигая 4–5 ГПа при получении и 7–9 ГПа после отжига при 400 °С; максимальная твердость получена в диапазоне 300–700 °С; 4) возможность разложения гипофосфитного раствора при наличии активных примесей; 5) наличие индукционного периода (30–60 с) до образования сплава Ni-P и высокая степень адсорбции (адгезии) дисперсных частиц (особенно в индукционный период); 6) уменьшение содержания фосфора в сплаве в присутствии дисперсных частиц.

Скорость осаждения композиционных покрытий зависит от природы дисперсной фазы; так, скорость осаждения покрытий Ni-P-Al₂O₃, полученных из лактатно-пропионатного раствора, при 93 °С составляла 27 мкм/ч [453], тогда как скорость выделения покрытия Ni-P-SiC составляла 15 мкм/ч [454]. Однако снижение концентрации частиц в растворе с 10 до 5 г/л увеличивает скорость осаждения до 24-33 мкм/ч [455]. При изменении концентрации Al₂O₃ в ацетатном растворе от 10 до 50 г/л скорость нанесения композиционного покрытия незначительно снижалась с 16,5 до 16,1 мкм/ч, а содержание дисперсной фазы возрастало с 6,1 до 7,1 мас.% [456]. В присутствии частиц TiO₂ скорость осаждения вдвое выше, чем в их отсутствие, возможно, вследствие высокого содержания частиц в покрытии (5–7,5 мас.%), особенно в начальный период, когда дисперсные частицы занимают значительный объём покрытия [457].

Интересно отметить, что износостойкость химических покрытий Ni-P-SiC оказалась в 3–4,5 раза выше, чем электрохимического покрытия Ni-SiC [453]. По мнению [457] коэффициент трения химических покрытий с включениями SiC и B₄C (0,13) ниже, чем у хромового покрытия (0,18), но выше, чем у никель-фосфорного покрытия (0,11). Твёрдость химических покрытий всегда возрастает при введении в их состав дисперсных неметаллических частиц, особенно после термообработки.

Введение графита от 10 до 100 г/л в ацетатный раствор химического никелирования мало влияло на скорость осаждения (13,1–15,9 мкм/ч), при этом его содержание в покрытии возрастало с 2,1 до 3,6 мас.%. Микротвёрдость полученных покрытий возрастала с 4,2 ГПа до 9,9 ГПа после отжига при 400 °С, а их потенциал в 3 % NaCl более благороден (–320 мВ), чем у Ni-P покрытия (–420 мВ) [456]. Аналогичное смещение потенциала покрытия отмечено и в присутствии частиц Al₂O₃.

Сведения о свойствах химических композиционных покрытий отрывочны и получены в различных условиях, что затрудняет их сопоставление.

Выводы

Анализ научно-технической литературы позволяет наметить основные направления исследований, направленных на энерго- и ресурсосбережение при химическом никелировании.

Важнейшей проблемой, не позволяющей сократить затраты материалов при химическом никелировании, является ограниченный срок службы используемых растворов, который определяется происходящим при длительном использовании изменением состава раствора, потерей его стабильности и протеканием объёмной реакции. Предотвращение указанных нежелательных процессов может быть достигнуто правильным выбором состава раствора химического никелирования, для чего необходимо дать физико-химическое обоснование применения таких компонентов раствора, как лиганды, стабилизаторы и ускорители. Оптимальный качественный и количественный состав раствора должен обеспечивать максимальную производительность процесса при сохранении возможности длительного использования. Кроме того, необходимо разработать методы сохранения оптимального состава раствора при его длительном использовании, вводя расходуемые компоненты и удаляя накапливающиеся примеси таким образом, чтобы раствор не имел ограничений по сроку эксплуатации. Сокращение слива отработанного раствора в сточные воды – важнейший элемент ресурсосбережения.

Затраты энергии при химическом никелировании определяются необходимостью нагрева раствора, поэтому возможности энергосбережения заложены в снижении рабочей температуры электролита, а также в увеличении его производительности, что позволит сократить время, необходимое для нанесения покрытий, и соответственно продолжительность поддержания рабочей температуры раствора.

Важным фактором ресурсо- и энергосбережения при химическом никелировании может стать улучшение функциональных характеристик

химических никель-фосфорных покрытий, которое позволит увеличить срок службы изделий, для защиты которых они используются, и понизить затраты на ремонт и восстановление изношенных деталей. Основные направления повышения функциональных свойств химических покрытий – введение в их состав третьего компонента (металлического – тройные сплавы или неметаллического – композиционные покрытия).

ГЛАВА 2

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Методика осаждения покрытий

Для нанесения покрытий использовались образцы из сталей 3, 08кп, 38ХНЗМФА, 14ХГС, 40ХН, медной фольги, алюминия АД0. Кроме того, металлизации подвергались углеродное волокно, базальтовый ровинг, а также образцы углеродной, базальтовой и льняной тканей. Металлические образцы обезжиривались суспензией карбоната натрия и активировались обработкой в соляной кислоте (150 г/л) в течение 1 мин. Образцы из алюминия дополнительно подвергались двухкратной цинкатной обработке в растворе, содержащем 50 г/л оксида цинка, 250 г/л гидроксида натрия и 100 г/л трилона Б, в течение 3 мин с промежуточным травлением в 30% азотной кислоте. Для инициирования процесса на медных образцах использовали кратковременный контакт с алюминием. Образцы из волокон и тканей активировали раствором хлорида палладия (0,1–0,5 г/л PdCl_2 и 1–3 мл/л HCl) с последующим восстановлением раствором гипофосфита натрия (10–30 г/л). Качество подготовки поверхности проверялось по равномерному смачиванию всей поверхности водой.

Осаждение покрытий проводилось в ёмкостях из термостойкого стекла объемом 0,25 л и 1 л с обогревающим внешним контуром из нихромовой проволоки. Нагрев раствора осуществлялся подачей переменного электрического тока через понижающий автотрансформатор на нихромовую обмотку. В процессе осаждения необходимая температура поддерживалась с помощью электронного реле по сигналу от контактного термометра.

Растворы для осаждения покрытий готовили из химикатов марки «ХЧ» и дистиллированной воды. Кислотность растворов контролировалась с помощью иономеров ЭВ-74 или «Эконикс-Эксперт-001».

Для термообработки образцов использовали выдержку в муфельной печи

СНОЛ 8,2/1100 при заданной температуре в течение 1 ч.

Скорость осаждения покрытия рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

где V – скорость осаждения покрытия, г/дм²·ч;

Δm – суммарный привес образцов при осаждении покрытия, г;

S – суммарная площадь поверхности образцов, дм²;

τ – продолжительность осаждения, ч.

Толщину покрытия оценивали из привеса образцов в процессе осаждения, исходя из плотности покрытия, по формуле:

$$d = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{S \cdot \rho}$$

где d – толщина покрытия, мкм;

Δm – суммарный привес образцов при осаждении покрытия, г;

S – суммарная площадь поверхности образцов, см²;

ρ – плотность покрытия, г/см³.

Плотность никель-фосфорных покрытий оценивали в зависимости от содержания фосфора по градуировочному графику [194]. Толщину покрытий никель-фосфор-медь оценивали по той же формуле ввиду того, что плотность никеля и меди совпадают.

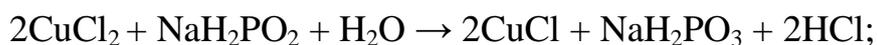
2.2. Аналитические методики

Для определения количественного содержания компонентов покрытие стравливали в концентрированной азотной кислоте до прекращения выделения оксидов азота. В полученном растворе атомно-абсорбционным методом при помощи прибора «Квант-2А» определяли содержание свинца и меди, а при получении тройных сплавов – вольфрама и молибдена. Определение фосфора проводили спектрофотометрическим методом в виде фосфорно-молибденового

комплекса, окрашенного в синий цвет. Для этого аликвоту из колбы с растворённым покрытием выпаривали на песочной бане до полного разложения азотной кислоты. Затем содержимое пробы растворяли в дистиллированной воде, прибавляли молибденовокислый аммоний, подкисленный 9М серной кислотой, после чего восстанавливали образующийся комплекс при помощи раствора аскорбиновой кислоты (по стандартной методике) [44, 457]. Определение оптической плотности проводили при длине волны 830 нм при помощи спектрофотометра СФ-46.

Содержание никеля в растворе определяли комплексонометрическим титрованием по стандартной методике [458].

Содержание гипофосфита в растворе определяли потенциометрическим титрованием по методике [459]. Для этого брали 2 мл раствора химического никелирования, разбавляли дистиллированной водой до объема 10 мл, прибавляли 5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 г хлорида меди. Раствор перемешивали и вводили электродную пару Pt–С, подключенную к милливольтметру. Спустя 3 мин образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой титровали 0,1 н. раствором дихромата калия. Конечную точку устанавливали по первому максимальному скачку потенциала.



Содержание гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляли по формуле:

$$A = \frac{V_1 \cdot H}{m}$$

где A – содержание гипофосфита, г/л; V_1 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на титрование, мл; H – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия

равен 5,3), мг/мл; m – количество раствора химического никелирования, взятого для титрования, мл.

Кроме того, для анализа содержания гипофосфит- и фосфит-анионов в растворе химического никелирования использовали метод капиллярного электрофореза. Система капиллярного электрофореза «Капель-105М», Россия, Люмекс, калибровалась буферным раствором, содержащим 0,5 ммоль/л цетилметиламмоний бромида и 20 ммоль/л гидрофталата калия, и градуировалась 0,1 М растворами фосфорноватистой и фосфористой кислот с разбавлением раствора в 10 раз (проба раствора 50 мкл и 450 мкл дистиллированной воды).

Расход гипофосфита определяли по разности между содержанием гипофосфита в растворе до и после осаждения сплава:

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

где ΔV – скорость расходования гипофосфита в процессе осаждения сплава, г/дм²·ч; Δm – изменение содержания гипофосфита в растворе до и после осаждения покрытия, г; S – суммарная площадь поверхности покрываемых образцов, дм²; τ – продолжительность осаждения, ч.

По данным о привесе образцов и составе покрытия рассчитывались скорости осаждения отдельных компонентов покрытия (никеля, меди, фосфора и свинца), а также скорость выделения водорода при осаждении сплава. Скорость осаждения компонентов покрытия рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{\Delta m \cdot \omega}{M \cdot S \cdot \tau}$$

где V – скорость осаждения данного компонента покрытия, моль/м²·ч; Δm – суммарный привес образцов при осаждении покрытия, г; ω – массовая доля компонента в покрытии по результатам анализа, в долях; M – молярная масса компонента, г/моль; S – суммарная площадь поверхности образцов, м²; τ – продолжительность осаждения, ч.

Скорость окисления гипофосфита оценивали по разности общего расхода гипофосфита и скорости осаждения фосфора в покрытие:

$$V(\text{окисл. Na}_2\text{HPO}_2) = \frac{\Delta V \cdot 100}{M} - V(\text{P})$$

где $V(\text{окисл. Na}_2\text{HPO}_2)$ – скорость окисления гипофосфита при осаждении, моль/м²·ч; ΔV – расход гипофосфита в процессе осаждения, г/дм²·ч; 100 – коэффициент пересчета с дм² на м²; M – молярная масса гипофосфита натрия, г/моль; $V(\text{P})$ – скорость осаждения фосфора в покрытие, моль/м²·ч.

Скорость выделения водорода при осаждении сплава рассчитывали исходя из электронного баланса по разности скорости окисления гипофосфита и суммарной скорости восстановления всех компонентов покрытия (с учетом того, что на восстановление фосфора затрачивается 1 электрон, а на все остальные процессы - 2 электрона); для расчета использовалась формула:

$$V(\text{H}_2) = V(\text{окисл. Na}_2\text{HPO}_2) - V(\text{Ni}) - \frac{1}{2}V(\text{P}) - V(\text{Cu}) - V(\text{Pb})$$

Расход компонентов раствора в процессе осаждения относили к 1 г полученного покрытия или к 1 г сульфата никеля, затраченному на осаждение покрытия.

Для оценки расхода гипофосфита натрия использовали формулы:

$$\Delta V_1 = \frac{\Delta V}{V}$$

или

$$\Delta V_2 = \frac{\Delta V \cdot 100}{V(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})}$$

где ΔV_1 – расход гипофосфита натрия на 1 г полученного покрытия, г; ΔV – расход гипофосфита натрия в процессе осаждения, г/дм²·ч; V – скорость осаждения покрытия, г/дм²·ч; ΔV_2 – расход гипофосфита натрия на 1 г затраченного никеля, г; $V(\text{Ni})$ – скорость осаждения никеля, моль/м²·ч; $M(\text{Ni})$ – молярная масса никеля, г/моль; 100 – коэффициент пересчёта с дм² на м².

Для оценки расхода меди в процессе осаждения использовали формулы:

$$\Delta V_1 = \frac{V(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu})}{V \cdot 100}$$

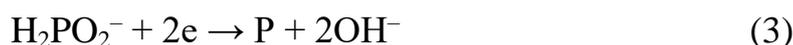
или

$$\Delta V_2 = \frac{V(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu})}{V(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})}$$

где ΔV_1 – расход меди на 1 г полученного покрытия, г; $V(\text{Cu})$ – скорость осаждения меди, моль/м²·ч; $M(\text{Cu})$ – молярная масса меди, г/моль; V – скорость осаждения покрытия, г/дм²·ч; 100 – коэффициент пересчёта с дм² на м²; ΔV_2 – расход меди на 1 г затраченного никеля, г; $V(\text{Ni})$ – скорость осаждения никеля, моль/м²·ч; $M(\text{Ni})$ – молярная масса никеля, г/моль.

По аналогичным формулам оценивали расход свинца на получение покрытия.

Для оценки расхода щелочи в процессе осаждения покрытия учитывали три реакции, сопровождающиеся выделением или затратой протонов:



Скорость подкисления раствора оценивали как разницу скоростей реакций, сопровождающихся выделением протонов, и скоростей реакций, приводящих к выделению гидроксид-ионов:

$$V(\text{H}^+) = 3V(\text{окисл. NaH}_2\text{PO}_2) - 2V(\text{H}_2) - 2V(\text{P})$$

Для расчета количества щёлочи, необходимой для устранения подкисления раствора в процессе осаждения, использовали формулы:

$$\Delta V_1 = \frac{V(\text{H}^+)}{V \cdot 100}$$

или

$$\Delta V_2 = \frac{V(H^+)}{V(Ni) \cdot M(Ni)}$$

где ΔV_1 – расход щёлочи на устранение подкисления при получении 1 г полученного покрытия, моль; $V(H^+)$ – скорость подкисления раствора в процессе осаждения, моль/м²·ч; 100 – коэффициент пересчёта с дм² на м²; ΔV_2 – расход щёлочи на 1 г затраченного никеля, моль; $V(Ni)$ – скорость осаждения никеля, моль/м²·ч; $M(Ni)$ – молярная масса никеля, г/моль.

Расчет концентраций частиц, находящихся в растворе химического никелирования, проводили по методике [460], используя литературные данные по константам диссоциации и комплексообразования [461–468].

2.3. Методы исследования свойств раствора и покрытий

Спектрофотометрические исследования проводили с помощью UV-Vis спектрофотометра Specord M40 в растворах для осаждения сплава и в тех же растворах в отсутствие солей металлов. Спектры поглощения исследуемых растворов были получены в диапазоне длин волн 270–920 нм с использованием кюветы 10 мм.

Буферную емкость растворов для осаждения покрытий сплавами Ni-P и Ni-Cu-P определяли титрованием пробы раствора 50 мл раствором соляной кислоты с концентрацией 2,2624 моль/л.

Для измерения потенциала образца в процессе формирования покрытия использовали потенциостат П-5848. Поляризационные кривые получали при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 в обычной трёхэлектродной термостатируемой ячейке (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с). В качестве рабочего электрода использовали образцы из стали 3 с нанесённым покрытием, у которых рабочая поверхность составляла 1 см². Во избежание наложения химической реакции кривые снимали при комнатной температуре относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ($E = +0,197$ В); значения потенциала затем пересчитывались на стандартный водородный электрод.

Вспомогательным электродом служил платиновый электрод.

Пористость покрытий определяли согласно ГОСТ 9.302-88 [469] методом погружения образцов в раствор, содержащий 3г/л $K_3[Fe(CN)_6]$ и 10 г/л NaCl на 5 мин, после чего подсчитывали количество пор, проявляющихся в виде окрашенных точек на поверхности образца.

Ускоренные коррозионные испытания проводили согласно ГОСТ 9.308-85 [470] в растворе 3% NaCl при pH 3 в течение 720 ч. Испытаниям подвергались как термообработанные, так и нетермообработанные образцы. Стационарный коррозионный потенциал образца с покрытием во время испытаний измеряли относительно хлоридсеребряного электрода при помощи милливольтметра «Эконикс-Эксперт 001». Оценку результатов проводили по изменению массы путем взвешивания высушенных и очищенных от продуктов коррозии образцов на аналитических весах «ВЛР-200».

Для длительных испытаний в качестве коррозионной среды использовали четыре буферных раствора с pH 4, 6, 8, 10 (состав растворов: pH 4 – гидрофталат калия 0,05 моль/л, pH 5 – дигидрофосфат калия 0,025 моль/л + гидрофосфат натрия 0,025 моль/л, pH 8 – тетраборат натрия 0,01 моль/л, pH 10 – тетраборат натрия 0,01 моль/л). Продолжительность испытаний составляла 3400 ч. Оценку результатов проводили по изменению массы путем взвешивания высушенных и очищенных от продуктов коррозии образцов на аналитических весах «ВЛР-200».

Коррозионные испытания химических композиционных покрытий проводили в 3% растворе NaCl в течение 510 ч, используя ту же методику.

Для испытаний физико-механических свойств использовали покрытия толщиной 30 ± 3 мкм, нанесенные на образцы из сталей марок 3, 38ХНЗМФА, 45HRC55 и чугуна СЧ18. Для улучшения прочностных свойств покрытия подвергали термообработке на воздухе в течение 1 ч при температуре 400–700 °С.

Микротвёрдость определяли на поперечном шлифе покрытия с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г.

Износ Ni-P-Cu покрытий изучали на машине трения СМЦ-2 при скорости вращения 500 об/мин и общем количестве 300000 оборотов. Контробразец в виде колодки, выполненной из чугуна или стали, прижимался к вращающемуся ролику диаметром 50 мм, изготовленному из углеродистой стали с нанесённым покрытием. Износ пары трения определяли весовым методом. Износ химических композиционных покрытий изучали на машине трения 77МТ-1 при нагрузке 5 мПа в течение 5 – 20 ч; при этом образец с покрытием площадью 10 см² совершал возвратно-поступательные движения относительно неподвижно закреплённого контробразца с тем же покрытием площадью 0,75 см². Суммарный износ пары трения определяли весовым методом.

Адгезию покрытия к стали оценивали методом изгиба плоского образца с покрытием.

Микрофотографии поверхности покрытия и его поперечного среза получали с помощью микроскопа ММР-4 (увеличение x1000). Микрофотографии металлизированного волокна получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol при увеличении x7500.

Линейное (погонное) электросопротивление образцов металлизированного базальтового ровинга (Ом·м⁻¹) и поверхностное электросопротивление металлизированных тканей (Ом) измеряли четырёхзондовым методом [471].

Эффективность экранирования металлизированными тканями электромагнитного излучения измеряли по методике ЦКБ «Специальные радиоматериалы». За эффективность экранирования (SE, shielding efficiency) металлизированными тканями электромагнитного излучения принимают величину, характеризующую ослабление ЭМИ при прохождении его через материал и измеряемую в дециБеллах. Ослабление на 10 дБ означает, что мощность излучения, прошедшего через материал, уменьшается в 10 раз, на 20 дБ – в 100 раз, на 40 дБ – в 10 тысяч раз. При этом в поле ближней зоны (1–30

МГц) оценивали отдельно электрическую составляющую поля SE(E) и магнитную составляющую поля SE(H). На частоте 30 МГц и более (плоская волна) измеряли суммарное экранирование.

Оценку затрат энергии на процесс осаждения покрытий проводили по методике [477].

Количество теплоты, затраченной на разогрев раствора, Q складывается из расхода тепла Q_1 на достижение рабочей температуры раствора и материала ванны, и расхода тепла Q_2 на компенсацию тепловых потерь в окружающую среду.

$$Q_{раз} = Q_1 + Q_2$$

Расход тепла на достижение рабочей температуры раствора Q_1 (Дж) вычислялось по формуле:

$$Q_1 = (V \cdot C_1 \cdot \rho_1 + C_2 \cdot m_2) (t_2 - t_1)$$

где V – объём раствора, м³; C_1 – удельная массовая теплоёмкость раствора, Дж/(кг · град); ρ_1 – плотность раствора, кг/м³; C_2 – удельная массовая теплоёмкость материала конструкции ванны, Дж/(кг · град); m_2 – масса конструкции ванны, кг; t_1 – начальная температура раствора, °С; t_2 – рабочая температура раствора, °С.

Тепловые потери в окружающую среду Q_2 (Дж) состоят из потерь тепла q_1 нагретого раствора через стенки ванны и потерь тепла q_2 на испарение раствора с открытой поверхности

$$Q_2 = q_1 + q_2$$

Потери тепла через стенки ванны q_1 (Дж) рассчитывались по формуле:

$$q_1 = k \cdot F \cdot \tau (t_2 - t_3)$$

где k – коэффициент теплопередачи, Вт/(м² · град); F – поверхность корпуса ванны, м²; τ – время разогрева раствора, с; t_2 – рабочая температура раствора, °С; t_3 – температура окружающего воздуха, °С.

Потери тепла на испарение раствора q_2 (Дж) определялись с помощью эмпирического уравнения:

$$q_2 = (5,7 + 4,1v) (t_2 - t_3) \tau \cdot S$$

где v – скорость движения воздуха над поверхностью раствора, м/с; t_2 – рабочая температура раствора, °С; t_3 – температура воздуха над поверхностью раствора, °С; τ – время разогрева раствора, с; S – площадь поверхности раствора, м².

Количество тепла, необходимое для поддержания рабочей температуры раствора, $Q_{раб}$ (Дж) вычислялось по формуле:

$$Q_{раб} = Q_2 + Q_3 = Q_2 + C_d \cdot m_d (t_2 - t_1)$$

где Q_2 – тепловые потери в окружающую среду, Дж; m_d – масса одновременно загружаемых деталей в ванну, отнесенная к времени работы ванны, кг/с; C_d – удельная массовая теплоемкость деталей, Дж/(кг·К); t_1 – начальная температура раствора, °С; t_2 – рабочая температура раствора, °С.

2.4. Математическая обработка результатов экспериментов

Все экспериментальные результаты получены усреднением данных параллельных опытов, число которых в разных случаях составляло от 4 до 7. Первой стадией обработки результатов экспериментов служила оценка и исключение грубых наблюдений: для этого рассчитывали в каждом опыте среднее арифметическое значение переменной величины \bar{y} и дисперсию S^2 :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

где n – число наблюдений.

Оценка грубых наблюдений (максимальных и минимальных) проводилась с помощью r -критерия [472]:

$$r_{\max} = \frac{y_{\max} - \bar{y}}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

$$r_{\min} = \frac{\bar{y} - y_{\min}}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

где n – число параллельных опытов, \bar{y} – среднее арифметическое величины y , S^2 – дисперсия воспроизводимости.

Значение r -критерия сравнивалось с табличными значениями для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы $f = n - 2$ [472].

Проверка гипотезы об однородности дисперсий проводилась с помощью критерия Кохрена (при одинаковом числе n параллельных наблюдений для всех опытов, количество которых равно N).

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

Значения G -критерия сравнивались с табличной величиной для уровня значимости 0,05, числа опытов N и числа степеней свободы $f = n - 1$ [472]. При принятии гипотезы об однородности дисперсий определялась дисперсия воспроизводимости всего эксперимента:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{N}$$

При необходимости сравнения расчетной и экспериментальной величин применяли критерий Стьюдента [473]:

$$t = \frac{[\bar{y} - y_{\text{расч}}] \sqrt{n}}{\sqrt{S^2}} > t_{\text{табл}}$$

где $y_{\text{расч}}$ – расчетное значение y , \bar{y} – среднее арифметическое экспериментально определенной величины y , n – число опытов.

Для оптимизации количественного состава раствора были проведены опыты с использованием методов математического планирования

эксперимента. Для исследования влияния состава раствора на состав покрытия и скорости осаждения покрытия в целом и отдельных его компонентов были использованы ортогональные центральные композиционные планы второго порядка для пяти переменных. Условия проведения экспериментов показаны в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Переменные матрицы планирования по исследованию влияния состава раствора.

Компонент, г/л		Значения в «звёздной» точке (-2)	Значения на границе интервала варьирования (-1)	Значения в центре плана (0)	Значения на границе интервала варьирования (+1)	Значения в «звёздной» точке (+2)
Сульфат никеля/ малоновая к-та	X ₁	7,025/3,9	14,05/7,8	21,075/11,7	28,1/15,6	35,125/19,5
Аминоуксусная к-та	X ₂	0	5	10	15	20
Гипофосфит натрия	X ₃	20	25	30	35	40
Сульфат меди	X ₄	0	0,1	0,2	0,3	0,4
рН	X ₅	5,4	5,7	6	6,3	6,6

Переход к безразмерной системе координат осуществляли путем линейного преобразования [473]:

$$X_i = \frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i}$$

где X_i^0 – значение переменной i в центре плана, ΔX_i – интервал варьирования.

В безразмерной системе координат центру плана соответствует $X_i = 0$, границам интервала варьирования $X_i = \pm 1$, «звездным точкам» - $X_i = \pm 2$. Всего было поставлено 50 опытов, из них 8 в центре плана (для оценки воспроизводимости).

Общее число опытов в ОЦКП второго порядка равно:

$$n = 2^m + 2m + n_0$$

где n – общее число опытов, m – количество независимых переменных, n_0 – количество опытов в центре плана.

Длина звездного плеча α и количество опытов в центре плана n_0 определяли из условия ортогональности в зависимости от числа факторов:

$$\alpha^4 + 2^m \alpha^2 - 2^{m-1}(m + 0,5n_0) = 0$$

Для $m = 5$, $\alpha = 2$ получаем $n_0 = 8$. Матрица планирования содержит 50 опытов.

Данные эксперимента можно выразить в виде:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i,j=1}^m b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m b_{ij} x_i^2$$

Расчет коэффициентов уравнения производился по формулам:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ij} y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2}$$

Определение значимости коэффициентов уравнения производилось по критерию Стьюдента:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}$$

Коэффициент признавался значимым, если $t_i < t_{табл.}$ для f – числа степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

После исключения незначимых коэффициентов производилась проверка адекватности полученной модели по критерию Фишера. Для этого определялась дисперсия адекватности:

$$S^2_{ад} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - l}$$

где \hat{y}_i - расчетное значение y , n - общее количество опытов, l - число значимых коэффициентов в уравнении.

Критерий Фишера:

$$F = \frac{S^2_{ад}}{S^2_{воспр.}}$$

Расчетное значение критерия Фишера сравнивалось с табличным значением. Уравнение адекватно, если $F < F_{1-p}(f_1, f_2)$, где f_1 - число степеней свободы дисперсии адекватности, f_2 - число степеней свободы дисперсии воспроизводимости, p - уровень значимости.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОСТАВА РАСТВОРА И УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Постановка задачи

Для определения основных направлений исследования был использован SWOT-анализ процесса химического никелирования на основе экспертных оценок специалистов-практиков и анализа научно-технической литературы. Этот метод предполагает определение перечня сильных и слабых сторон технологического процесса в сравнении с гальваническим методом осаждения никель-фосфорных покрытий исходя из внутреннего потенциала предприятия, а также возможностей и угроз для развития, исходящих из внешнего окружения; указанный перечень приведен в приложении 1.

Наиболее часто упоминаемыми экспертами слабыми сторонами химического никелирования является низкая стабильность раствора, связанный с ней короткий срок службы раствора и необходимость его периодической замены. С этими недостатками связана угроза высокой стоимости процесса химического никелирования вследствие больших расходов на химреактивы и обезвреживание значительных объемов стоков по сравнению с гальваническим осаждением. Вместе с тем указывается на возможность разработки составов более стабильных растворов, способов очистки и поддержания состава растворов при длительном использовании, что приведёт к сокращению объемов слива отработанных растворов, экономии химикатов и ресурсосбережению. Подчёркивается, что при стабильной длительной работе раствора сброс в сточные воды будет ниже, чем при гальваническом никелировании, благодаря пониженным концентрациям основных компонентов раствора.

Таким образом, ресурсосбережение предполагает как первоочередную задачу разработку стабильных высокопроизводительных растворов, работоспособных в течение длительного времени, в идеале – без ограничения жизненного цикла раствора и полном отсутствии слива отработанного раствора в сточные воды.

Поскольку работоспособность и эффективность растворов химического никелирования определяются их составом и условиями эксплуатации, оптимизация состава раствора для химического никелирования должна обеспечить высокопроизводительное нанесение покрытий стабильного состава и свойств при длительном использовании. Несмотря на обилие публикаций, посвящённых технологии химического никелирования, не существует общепризнанных подходов к выбору состава раствора. Ввиду сложности и многокомпонентности состава раствора его оптимизация требует подробных исследований процессов, происходящих на каталитической поверхности и в объёме раствора, и физико-химического обоснования предлагаемых технических решений.

Приоритетными в ходе этих исследований должны стать обеспечение стабильности раствора в процессе длительной эксплуатации, определение условий высокоэффективного осаждения покрытий, обеспечение стабильного состава и свойств получаемых покрытий.

3.1. Повышение стабильности растворов химического никелирования

Эффективное проведение процесса химического никелирования невозможно без выполнения двух условий: 1) высокой скорости осаждения, т.е. активного разряда ионов никеля на каталитической поверхности; 2) устойчивости раствора, т.е. подавления этой реакции в объёме раствора. Неудовлетворительное решение второй задачи, характерное для используемых в настоящее время в промышленности растворов, сокращает срок их эксплуатации и приводит к повышенному расходу химикатов. Поэтому введение в состав раствора компонентов, обеспечивающих его стабильную долговременную работу, является первоочередной задачей. Её решение позволит приступить к определению оптимального лигандного состава раствора и условий осаждения, обеспечивающих высокую скорость осаждения и производительность химического никелирования.

Различные исследователи сходятся во мнении, что реакция объёмного разложения раствора протекает в случае гетерогенного зародышеобразования, когда в нём образуются микрочастицы твёрдой фазы [1, 14, 17]. Такими частицами могут быть труднорастворимые основные соли и гидроксид никеля, а также фосфит никеля, а при длительной работе накопленный фосфит натрия; высказано мнение о возможности появления в растворе никелевых частиц, отделившихся от растущего осадка [226]. Стабильность растворов химического никелирования определяется возможностью и скоростью образования в растворе металлических зародышей, а также их дальнейшим ростом. При этом необходимо учесть, что не все дисперсные частицы инициируют объёмную реакцию; так, введение в раствор химического никелирования многих оксидов, нитридов, карбидов, приводящее к образованию композиционных химических покрытий, не сопровождается разложением электролита. Дестабилизация раствора наблюдается иногда в отсутствие основной реакции, например, при перегреве раствора. Следовательно, основная угроза объёмной реакции должна исходить от частиц, постоянно присутствующих в растворе химического никелирования.

Таковыми частицами могут быть коллоидные образования, содержащие гидролизованные формы никеля и адсорбированные на них катионы никеля и анионы гипофосфита. В таких структурах возможен непосредственный переход электронов от гипофосфита к близко расположенным ионам никеля, приводящий к образованию в объёме раствора микрочастиц металла; их последующий рост вызывает объёмную реакцию разложения раствора, вызывающую потерю им работоспособности. Добавляемые в раствор стабилизаторы подавляют развитие образующихся микрочастиц, но не могут предотвратить начальную стадию их образования. Поэтому снижение концентрации гидролизованных форм никеля и предотвращение появления в объёме раствора частиц твёрдой фазы является обязательным условием для стабильной работы раствора химического никелирования.

Понизить концентрацию акваионов никеля, основных катионов и гидроксида никеля, способных к образованию коллоидов, можно введением в раствор лигандов, связывающим ионы никеля в растворимые комплексы.

3.1.1. Влияние лигандного состава раствора на его стабильность и скорость осаждения покрытий

Можно предположить, что чем прочнее образующийся комплекс никель-лиганд, тем меньше свободных ионов никеля, способных к образованию труднорастворимых соединений, будет находиться в растворе, и тем выше будет его стабильность даже в условиях высоких температур, необходимых для повышения скорости осаждения покрытия. Однако разряд прочных комплексов будет затруднён, что приведёт к снижению скорости осаждения. Поэтому выбор лиганда для раствора химического никелирования должен решить две задачи, в значительной степени противоречащие друг другу.

В связи с затруднённой сопоставления литературных данных о растворах различного лигандного состава, полученных в разных условиях, было проведено сравнительное исследование стабильности электролитов для химического осаждения сплава никель-фосфор, включённых в ГОСТ 9.305-84 (составы приведены в таблице 1.18), при длительном использовании с многократными корректировками состава. Покрытия наносили на детали из стали 3 при плотности загрузки $2 \text{ дм}^2/\text{л}$, температуре 89°C в течение 1 ч; после корректировки состава раствора по расходуемым компонентам он снова использовался для осаждения покрытий в тех же условиях. Испытания заканчивались, когда раствор становился непригодным для дальнейшего использования ввиду выпадения труднорастворимых соединений и начала объёмной реакции. Результаты сравнительных испытаний приведены в табл. 3.1 и на рис. 3.1.

Из представленных данных видно, что в ацетатном растворе осадок выпадает уже через 3 часа работы (кривая 1). Использование в качестве лиганда

Таблица 3.1. Результаты сравнительных испытаний стабильности различных растворов химического никелирования.

№	Тип раствора	Жизненный цикл, час	Средняя скорость осаждения, мкм/ч	Производительность, мкм·м ² /ч·л	Суммарное извлечение покрытий, мкм·м ² /л
1	Ацетатный	3	15	0,3	0,45
2	Лактатный	6	18,4	0,368	1,1
3	Тартратный	13	17,3	0,346	2,25
4	Аммиакатный	10	21,3	0,426	2,31
5	Цитратный	34	15,4	0,308	5,24
6	Глицинатный	28	19,4	0,382	5,42

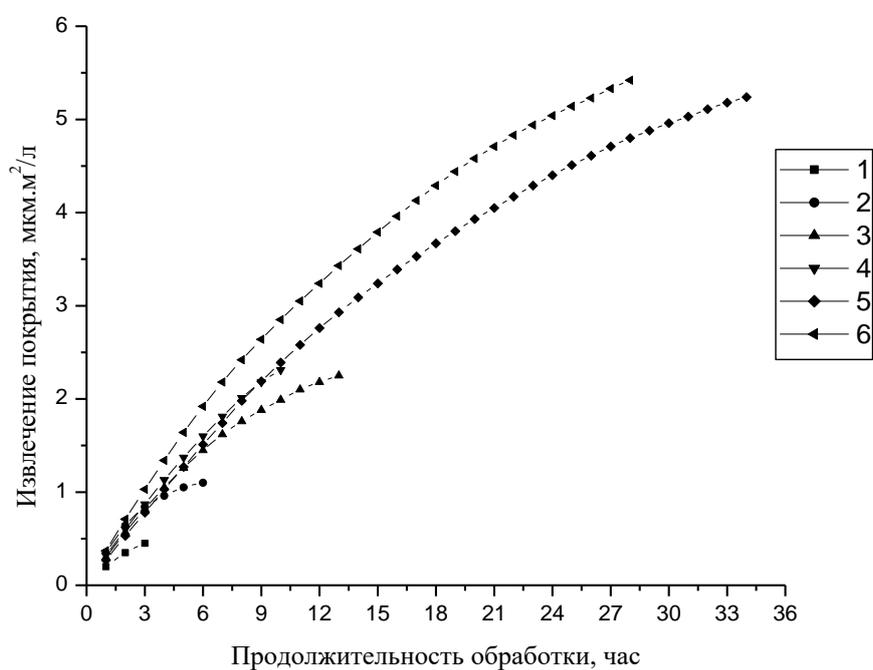


Рис. 3.1. Длительное использование растворов химического никелирования в условиях многократной корректировки состава (обозначения в таблице 3.1).

для никеля молочной кислоты увеличивает срок службы раствора и извлечение покрытия незначительно (кривая 2). При введении тартрата калия-натрия срок службы раствора возрос до 13 часов (кривая 3). Аммиакатный раствор показал хорошую скорость осаждения, но проработал всего 10 часов до начала объёмной реакции (кривая 4).

Наиболее эффективными лигандами оказались цитрат и глицин. Цитратный комплекс обеспечил стабильную работу ванны химического никелирования в течение 34 ч при суммарном извлечении покрытия $5,24 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2/\text{л}$ (кривая 5). Суммарное извлечение покрытия из глицинатного раствора составило $5,42 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2/\text{л}$ при более высокой скорости осаждения – в среднем за 28 часов эксплуатации (кривая 6). Однако средняя скорость осаждения в процессе испытаний для глицинатного раствора была существенно выше, чем для цитратного – $19,4 \text{ мкм}/\text{ч}$ против $15,4 \text{ мкм}/\text{ч}$. Таким образом, глицинатный и цитратный комплексы никеля наиболее эффективны для поддержания стабильной длительной работы раствора химического никелирования, но глицинатный раствор дает большие возможности для обеспечения повышенной скорости осаждения и производительности процесса.

При этом способность противостоять объёмной реакции коррелировала с прочностью образующихся комплексов никеля (рис. 3.2) (для всех комплексов, кроме ацетатного и цитратного, взяты вторые константы устойчивости, соответствующие соотношению между молярными концентрациями лиганда и никеля [17, 466, 474]). Чем прочнее образующийся комплекс, тем более длительное использование раствора химического никелирования он обеспечивает.

В связи с этим предпринята попытка создать эффективно действующий раствор химического никелирования на основе глицинатного комплекса никеля. Он обладает следующими возможностями, позволяющими провести оптимизацию состава раствора и условий осаждения: 1) глицинатный комплекс

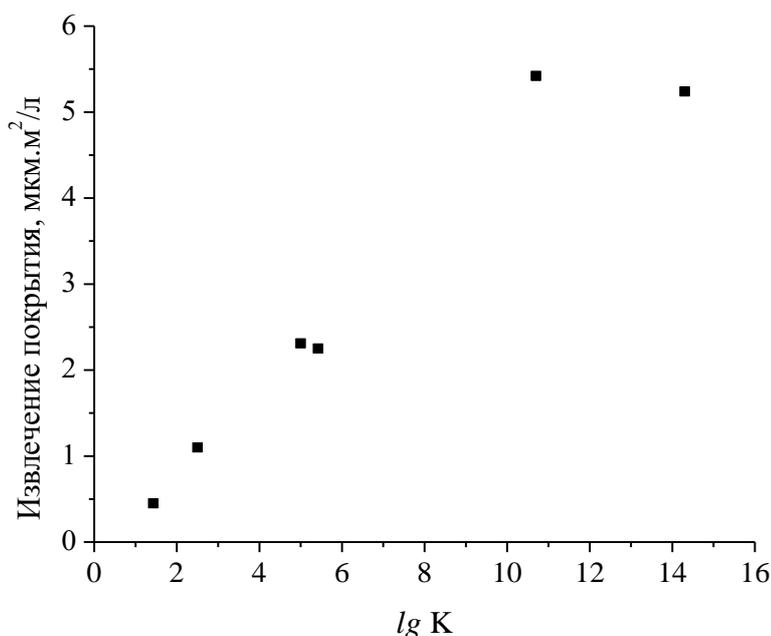


Рис. 3.2. Влияние константы устойчивости никелевого комплекса на суммарное извлечение покрытия.

никеля предотвращает образование труднорастворимых соединений никеля и обеспечивает стабильную работу раствора даже при накоплении в нём различных катионов и анионов, а также при повышенных температурах, использование которых необходимо для высокоскоростного наращивания покрытий повышенной толщины;

2) глицинатный комплекс никеля позволяет осаждать никель-фосфорные покрытия с более высокой скоростью;

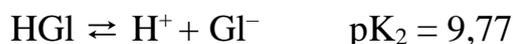
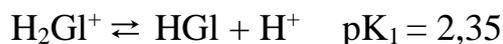
3) глицинатные комплексы никеля существуют в широком диапазоне рН от сильнокислых до сильнощелочных растворов, что позволяет выбрать оптимальную с точки зрения скорости осаждения кислотность раствора;

4) глицин не является дорогостоящим и труднодоступным реагентом, поэтому может использоваться в достаточно больших количествах;

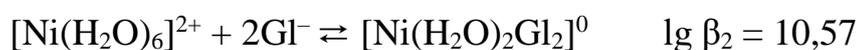
5) глицин не относится к веществам, представляющим опасность для обслуживающего персонала и окружающей среды.

В зависимости от рН и концентрации аминокислотной кислоты в глицинатном растворе химического никелирования устанавливаются

многочисленные ионные равновесия процессов диссоциации и комплексообразования. Помимо двухступенчатой диссоциации по карбоксильной и аминогруппам



протекают процессы комплексообразования с гидратированным ионом никеля, причем глицин координируется с металлом через аминогруппу и карбоксильную группу и ведет себя как бидентатный лиганд:

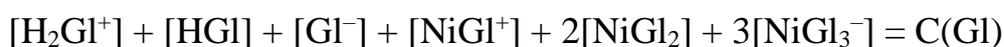
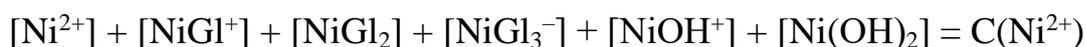


При этом образуется ряд комплексов различного заряда, соотношение между которыми в растворе определяется его кислотностью (при постоянной концентрации глицина) и концентрацией глицина (при постоянном значении pH). На основании уравнений материального баланса по ионам никеля и глицина, протонного равновесия и уравнения электронейтральности может быть проведена оценка состава раствора.

При расчёте были сделаны следующие допущения: 1) в растворе предполагалось наличие только описанных в литературе комплексов $[\text{NiGl}]^+$, $[\text{NiGl}_2]^0$ и $[\text{NiGl}_3]^-$; 2) расчёт проведен для температуры 25°C; 3) коэффициенты активности ионов и молекул приняты равными 1.

В основу расчёта были положены:

1) уравнения материального баланса по ионам никеля и кислотам:



2) уравнения равновесия комплексных частиц:



$$[\text{NiGl}_2] = 64560 [\text{NiGl}^+] \cdot [\text{Gl}^-]$$

$$[\text{NiGl}_3^-] = 40646 [\text{NiGl}_2] \cdot [\text{Gl}^-]$$

3) уравнения протонного равновесия:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HGl}] = 4,47 \cdot 10^{-3} [\text{H}_2\text{Gl}^+]$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{Gl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} [\text{HGl}]$$

$$[\text{Ni}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,38 \cdot 10^{-5} [\text{NiOH}^+]$$

$$[\text{Ni}^+] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-9} [\text{Ni}(\text{OH})_2]$$

4) уравнение электронейтральности:

$$2[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiGl}^+] + [\text{H}_2\text{Gl}^+] + [\text{NiOH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{NiGl}_3^-] + [\text{Gl}^-] + [\text{OH}^-]$$

В результате расчета получены данные о распределении никеля между комплексами при pH от 4 до 9 (табл. 3.2, рис. 3.3), а также концентрации частиц, присутствующих в растворе при следующих концентрациях компонентов: $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,12$ моль/л, $C(\text{глицина}) = 0,2$ моль/л (табл. 3.3).

Таблица 3.2. Расчётные мольные доли глицинатных комплексов никеля при различных значениях pH.

Комплекс	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
$[\text{NiGl}^+]$	0,147	0,498	0,537	0,435	0,408	0,389
$[\text{NiGl}_2]$	0,003	0,077	0,260	0,404	0,347	0,347
$[\text{NiGl}_3^-]$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,005	0,079	0,164	0,183	0,194

Как показывают расчеты, по мере увеличения pH с 4 до 7 растет суммарная доля глицинатных комплексов никеля, и при pH 7 практически весь никель связан в комплексы. При этом постепенно увеличивается доля комплексов, содержащих две и три молекулы глицина. Эти данные находятся в согласии с ранее опубликованными расчетными [464] и экспериментальными [475] данными по распределению никеля между различными комплексами. Следует отметить, что концентрация частиц, стимулирующих нестабильность раствора

Таблица 3.3. Расчётные концентрации частиц в глицинатном растворе химического никелирования. $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,12$ моль/л, $C(\text{глицина}) = 0,2$ моль/л

Частица	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
$[\text{NiGl}^+]$	0,0176	0,0597	0,0644	0,0522	0,0496	0,0467
$[\text{NiGl}_2]$	0,0003	0,0077	0,0312	0,0404	0,0416	0,0416
$[\text{NiGl}_3^-]$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,0006	0,0095	0,0197	0,0220	0,0233
$[\text{NiOH}^+]$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,0008
$[\text{Ni}(\text{OH})_2]$	$1 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,0006
$[\text{H}_2\text{Gl}^+]$	0,0040	0,0003	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$[\text{HGl}]$	0,1765	0,1176	0,0441	0,0071	0,0008	0,0001
$[\text{Gl}^-]$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Ni}^{2+}]$	0,1020	0,0519	0,0149	0,0076	0,0066	0,0059

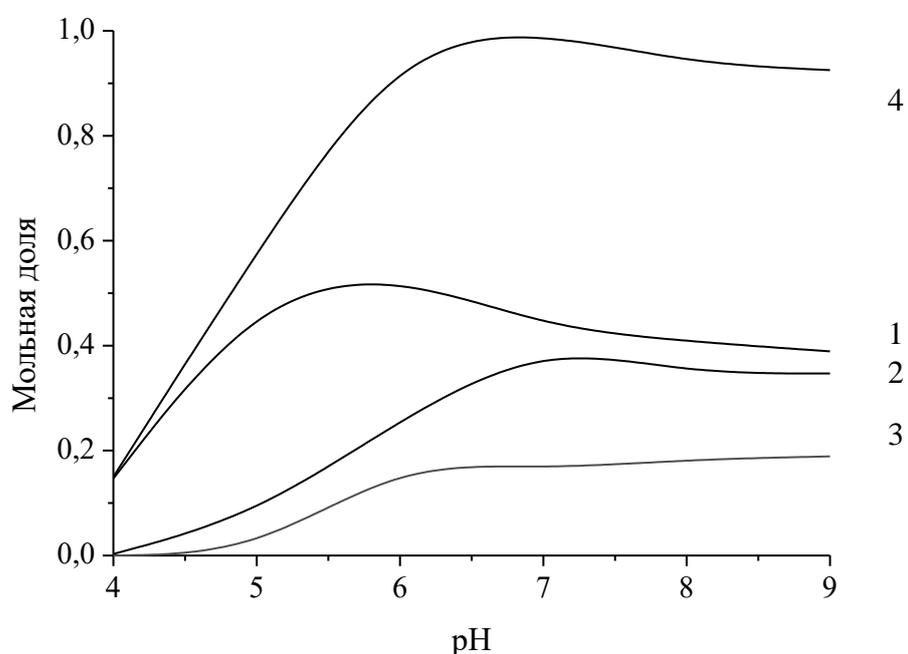


Рис. 3.3. Расчётные мольные доли глицинатных комплексов никеля:
1 — $[\text{NiGl}^+]$, 2 — $[\text{NiGl}_2]$, 3 — $[\text{NiGl}_3^-]$, 4 — сумма комплексов.

([NiOH⁺], [Ni(OH)₂]) в присутствии глицина мала ($10^{-4} - 10^{-12}$ моль/л при общей концентрации никеля 0,12 моль/л) и увеличивается по мере увеличения рН раствора; несколько больше концентрация аквакомплекса никеля [Ni²⁺] (0,006 – 0,1 моль/л); она, напротив, снижается по мере приближения к щелочным растворам.

Результаты расчёта распределения частиц в растворах, содержащих различное количество глицина при постоянной концентрации никеля, равной 0,12 моль/л, и рН 7, приведены в табл. 3.4 и на рис. 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4. Расчётные концентрации частиц в глицинатном растворе химического никелирования, содержащем различные концентрации глицина.

Частица	C(Gl) = 0,2 М	C(Gl) = 0,3 М	C(Gl) = 0,4 М
[NiGl ⁺]	0,0522	0,0182	0,0029
[NiGl ₂]	0,0404	0,0411	0,0210
[NiGl ₃ ⁻]	0,0197	0,0593	0,0966
[NiOH ⁺]	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$
[Ni(OH) ₂]	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$
[H ₂ Gl ⁺]	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
[HGl]	0,0071	0,0207	0,0666
[Gl ⁻]	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$
[Ni ²⁺]	0,0076	0,0009	$4,4 \cdot 10^{-5}$

Увеличение концентрации глицина также перераспределяет соотношение концентраций никелевых комплексов в пользу более прочных трехлигандных соединений, и при концентрации глицина порядка 0,3 моль/л практически весь никель оказывается связан в глицинатные комплексы (рис. 3.4). При этом подавляется образование частиц, ответственных за дестабилизацию раствора (рис. 3.5). Таким образом, использование глицина в качестве лиганда для Ni²⁺ является эффективным средством для повышения стабильности раствора.

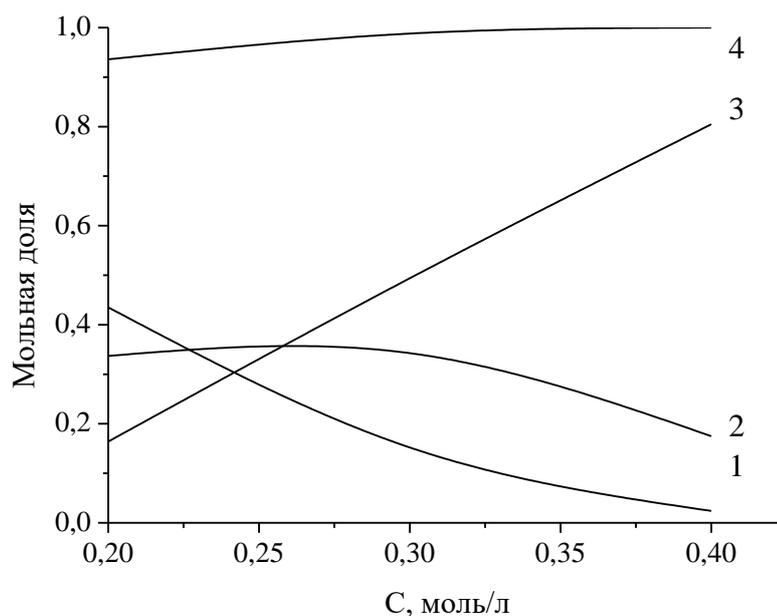


Рис. 3.4. Расчётные мольные доли глицинатных комплексов никеля при различных концентрациях глицина: 1 – $[\text{NiGl}^+]$, 2 – $[\text{NiGl}_2]$, 3 – $[\text{NiGl}_3^-]$, 4 – сумма комплексов. $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,12 \text{ М}$, pH 7.

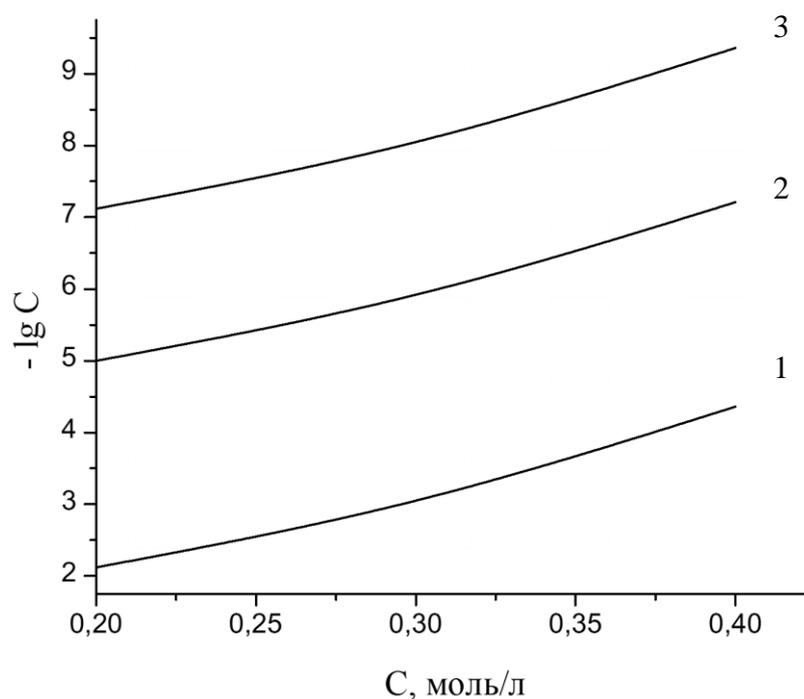


Рис. 3.5. Расчётные концентрации частиц, вызывающих нестабильность раствора химического никелирования, при различных концентрациях глицина: 1 – $[\text{Ni}^{2+}]$, 2 – $[\text{NiOH}^+]$, 3 – $[\text{Ni(OH)}_2]$. $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,12 \text{ М}$, pH 7.

Следует учитывать, однако, что связывание никеля в прочный комплекс обычно затрудняет его разряд и приводит к снижению скорости осаждения.

Если между стабильностью раствора химического никелирования и прочностью никелевого комплекса отмечена чёткая корреляция, то влияние лиганда на скорость осаждения покрытия не столь однозначно. Рекомендаций, основанных на анализе физико-химических процессов, протекающих в растворе химического никелирования, немного и они не дают убедительного прогноза. Так, G.O. Mallory, используя современные воззрения на механизм осаждения никеля, согласно которым существенную роль в переносе электрона от гипофосфита к никелю играет гидроксил никеля NiOH^+ , высказал предположение [17], что разряжаться на активной поверхности будут только частицы NiOH^+ , образованные за счет разрыва связей никель–вода в октаэдрической структуре гидратированного иона никеля, тогда как разрыв более прочных связей никель–лиганд будет менее приспособлен для осаждения никеля. Им предпринята попытка связать концентрацию свободных ионов никеля (и, следовательно, скорость реакции) с характеристиками равновесий, устанавливающихся в растворе которая привела к уравнению:

$$p\text{Ni} = \lg\beta + mpH + mpK_a + \lg [\text{HL}^{1-n}] - 1/m \lg [\text{NiL}_m^{2-mn}],$$

где L – используемый лиганд с зарядом n^- , представляющий собой слабую кислоту с константой диссоциации K_a и образующий комплекс с константой устойчивости β , m – число лигандов в координационной сфере никеля.

Таким образом, по G.O. Mallory концентрация свободных ионов никеля и, следовательно, скорость реакции тем больше, чем менее прочен образующийся комплекс. При увеличении числа лигандов m , связанных никелем в комплекс, увеличивается $p\text{Ni}$ и снижается концентрация свободных ионов никеля, доступных для разряда; кроме того, полилигандные комплексы, как правило, более прочны и разряжаются с трудом. Все это приводит к снижению скорости реакции.

В этой концепции G.O. Mallory, однако, не учитывается тот факт, что

гидролиз происходит в объеме раствора, а образование адсорбированных гидролизированных (депротонированных) форм никеля – на каталитической поверхности. Очевидно, нельзя сводить процессы, протекающие с адсорбированными на активной поверхности частицами, к характеристикам, описывающим их поведение в растворе (константам диссоциации и комплексообразования); влияние поверхности на сорбционные процессы и дальнейшее электрохимическое поведение образующихся интермедиатов должно быть существенно выше, чем влияние равновесий, устанавливающихся в растворе. Как показывает расчет, концентрация ионов NiOH^+ в растворе очень мала, что обеспечивает стабильность раствора, но не может дать достаточное количество разряжающихся частиц для химического осаждения никеля. Поскольку большинство комплексов не предусматривают полной замены воды в координационной сфере акваиона никеля на лиганды, необходимая для образования разряжающегося интермедиата вода может быть взята как из гидратной оболочки иона никеля, так и из координационной сферы комплекса.

Проведенные эксперименты также не подтверждают предположение об однозначном положительном влиянии на скорость реакции непрочности образующегося комплекса. Как показывает рис. 3.6, заметную скорость осаждения можно получить из растворов, содержащих лиганды, сильно отличающиеся по прочности образующихся с никелем комплексов. Для эксперимента были использованы карбоксилатные комплексы, образование которых в растворах химического никелирования подтверждено различными исследователями.

Полученные данные демонстрируют отсутствие прямой корреляции между константой устойчивости никелевого комплекса и интенсивностью его автокаталитического восстановления в условиях химического никелирования. Осаждение можно проводить даже из очень прочных комплексов, например, приемлемую скорость осаждения демонстрируют растворы, содержащие очень прочный трилонатный комплекс никеля; при этом стабильность раствора

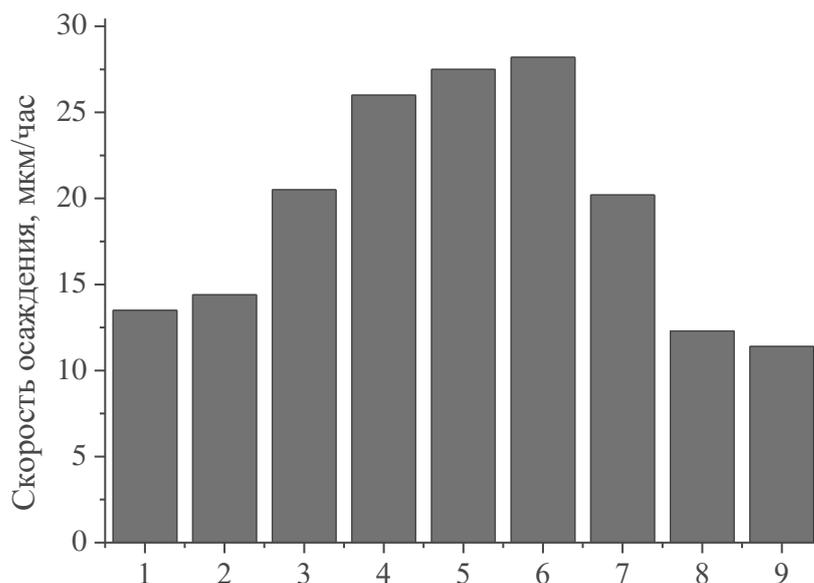


Рис. 3.6. Скорость осаждения никель-фосфорного покрытия из растворов с различными лигандами: 1 – глицин ($\lg\beta = 6,1$), 2 – уксусная кислота ($\lg\beta = 1,5$), 3 – янтарная кислота ($\lg\beta = 2,2$), 4 – молочная кислота ($\lg\beta = 2,5$), 5 – яблочная кислота ($\lg\beta = 3,4$), 6 – малоновая кислота ($\lg\beta = 4,2$), 7 – гликолевая кислота ($\lg\beta = 2,4$), 8 – винная кислота ($\lg\beta = 5,4$), 9 – трилон Б ($\lg\beta = 18,6$) (данные по константам [11,13, 167, 168]). Состав раствора (моль/л): $\text{Ni}^{2+} - 0,07$, лиганд – $0,15$, $\text{H}_2\text{PO}_2^- - 0,3$, $\text{Pb}^{2+} - 3 \cdot 10^{-6}$. Температура 90°C , pH $5,2$, плотность загрузки $1,5 \text{ дм}^2/\text{л}$.

настолько высока, что его можно использовать без стабилизатора даже при 90°C .

Подходы, основанные на применении теории смешанного потенциала, также не позволяют прогнозировать скорость реакции в зависимости от природы использованного лиганда для никеля; к тому же данные по электрохимическому поведению различных никелевых комплексов весьма скудны.

Глицинатный комплекс никеля, обеспечивающий стабильность раствора, восстанавливается с невысокой скоростью. Как установлено ранее [387], при

электроосаждении никеля из глицинатных растворов могут восстанавливаться все виды глицинатных комплексов, причём процесс осложняется замедленной стадией адсорбции комплексов на электроде. Данных по поведению различных глицинатных комплексов в процессе химического никелирования в литературе не обнаружено. Поэтому был проведен эксперимент с осаждением химических никель-фосфорных покрытий из растворов с различным содержанием глицина.

Как видно из рис. 3.7, увеличение концентрации глицина, вызывающее перераспределение комплексов в пользу триглицинатных, снижает скорость осаждения всего на 1,7–11,7% по сравнению с моноглицинатным, что подтверждает возможность разряда различных глицинатных комплексов никеля, однако при всех концентрациях скорость восстановления глицинатных комплексов невелика.

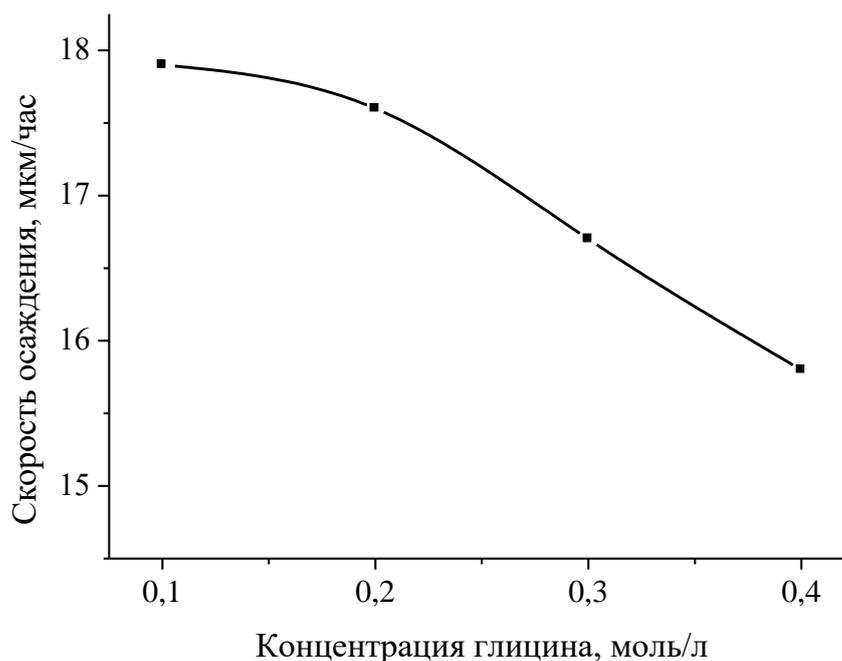
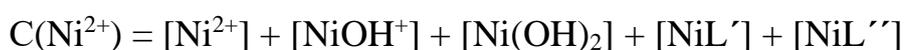


Рис. 3.7. Скорость осаждения покрытия из растворов с различной концентрацией глицина. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,075, H_2PO_2^- – 0,288, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. pH 6, плотность загрузки 2,56 $\text{дм}^2/\text{л}$, продолжительность 1 час.

Представляется необходимым для повышения скорости осаждения никель-фосфорных покрытий ввести в раствор дополнительные лиганды, образующие менее прочные и более склонные к разряду комплексы с никелем. Если в растворе присутствует один лиганд, то никель распределяется между комплексом с этим лигандом, аква-ионами и гидролизованной формой:



При добавлении дополнительного лиганда образуется еще один компонент раствора – комплекс никеля с этим лигандом:



Поскольку при наличии хотя бы одного достаточно прочного комплекса концентрации свободных ионов никеля и его гидролизованных форм пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями никелевых комплексов, по существу никель распределяется между комплексами с основным и дополнительным лигандами. Хотя скорость осаждения покрытий не связана напрямую с непрочностью никелевых комплексов, появление в растворе частиц с менее прочными связями в координационной сфере должно происходить преимущественно из менее прочного комплекса, что будет способствовать увеличению скорости осаждения. Возможно в этом случае также образование смешанных комплексов, которые, как правило, менее прочны, чем комплекс, имеющий большую константу устойчивости. Необходимо также учитывать, что при окислении гипофосфита происходит подкисление раствора; наиболее резко это явление будет происходить в области раствора, прилегающей к покрываемой поверхности. Подкисление раствора способствует образованию менее прочных комплексов (рис. 3.3 и далее рис. 3.9). В то же время образование дополнительного комплекса еще более снизит концентрацию свободных ионов никеля и его гидролизованных форм в объеме раствора, что должно способствовать дальнейшей его стабилизации. Таким образом, введение дополнительного лиганда способствует образованию в

приэлектродном слое менее прочных и более склонных к разряду комплексов, что должно способствовать повышению скорости осаждения покрытий, и одновременно более полного связывания гидролизованых форм никеля в более прочный комплекс в объеме раствора, что должно повышать стабильность раствора.

Работоспособность предложенной концепции билигандного раствора химического никелирования подтверждается экспериментально при введении в глицинатный раствор дополнительных лигандов (рис. 3.8).

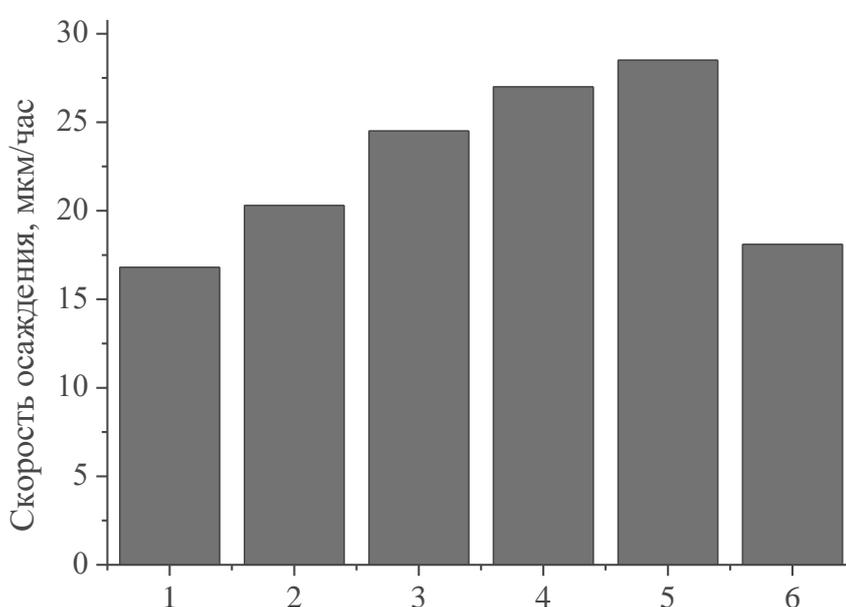


Рис. 3.8. Скорость осаждения никель-фосфорного покрытия из растворов, содержащих глицин и дополнительный лиганд: 1 – уксусная кислота, 2 – янтарная кислота, 3 – молочная кислота, 4 – яблочная кислота, 5 – малоновая кислота, 6 – гликолевая кислота. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,07, глицин – 0,2, дополнительный лиганд – 0,15, H_2PO_2^- – 0,3, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. Температура 90°C , pH 5,2, плотность загрузки $1,5 \text{ дм}^2/\text{л}$.

Наибольший эффект достигается при сочетании глицина с малоновой кислотой.

Для оценки распределения никеля между различными комплексами проведем расчет содержания различных частиц в растворе, содержащем

одновременно аминокислотную и малоновую кислоты. При расчете были сделаны те же допущения, что и при ранее приведенном расчете для глицинатного раствора химического никелирования. В основу расчета были положены:

1) уравнения материального баланса по ионам никеля и кислотам:

$$[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiGl}^+] + [\text{NiGl}_2] + [\text{NiGl}_3^-] + [\text{NiMal}] + [\text{NiOH}^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] = C(\text{Ni}^{2+})$$

$$[\text{H}_2\text{Gl}^+] + [\text{HGl}] + [\text{Gl}^-] + [\text{NiGl}^+] + 2[\text{NiGl}_2] + 3[\text{NiGl}_3^-] = C(\text{Gl})$$

$$[\text{Mal}^{2-}] + [\text{HMal}^-] + [\text{H}_2\text{Mal}] + [\text{NiMal}] = C(\text{Mal})$$

2) уравнения равновесия комплексных частиц:

$$[\text{NiGl}^+] = 575440 [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Gl}^-]$$

$$[\text{NiGl}_2] = 64560 [\text{NiGl}^+] \cdot [\text{Gl}^-]$$

$$[\text{NiGl}_3^-] = 40646 [\text{NiGl}_2] \cdot [\text{Gl}^-]$$

$$[\text{NiMal}] = 1862 [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Mal}^{2-}]$$

3) уравнения протонного равновесия:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HGl}] = 4,47 \cdot 10^{-3} [\text{H}_2\text{Gl}^+]$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{Gl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} [\text{HGl}]$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HMal}^-] = 1,4 \cdot 10^{-3} [\text{H}_2\text{Mal}]$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{Mal}^{2-}] = 2,07 \cdot 10^{-6} [\text{HMal}^-]$$

$$[\text{Ni}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,38 \cdot 10^{-5} [\text{NiOH}^+]$$

$$[\text{Ni}^+] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-9} [\text{Ni}(\text{OH})_2]$$

4) уравнение электронейтральности:

$$\begin{aligned} 2[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiGl}^+] + [\text{H}_2\text{Gl}^+] + [\text{NiOH}^+] + [\text{H}^+] = \\ = [\text{NiGl}_3^-] + [\text{Gl}^-] + 2[\text{Mal}^{2-}] + [\text{HMal}^-] + [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

В результате расчета получены данные о распределении никеля между комплексами при различных рН от 4 до 9 (таблица 3.5, рис. 3.9), а также концентрации частиц, присутствующих в растворе при следующих концентрациях компонентов: $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,12$ моль/л, $C(\text{глицина}) = 0,133$ моль/л, $C(\text{малоновой кислоты}) = 0,18$ моль/л (табл. 3.6).

Таблица 3.5. Распределение никеля между различными комплексами.

Комплекс	Мольные доли					
	pH 4,5	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
Ni ²⁺	0,092	0,037	0,008	0,003	0,002	1,7·10 ⁻⁴
NiGl ⁺	0,037	0,044	0,069	0,061	0,042	0,014
NiGl ₂	0,002	0,006	0,072	0,138	0,167	0,182
NiGl ₃ ⁻	4,75·10 ⁻⁵	0,001	0,047	0,200	0,325	0,475
NiMal	0,828	0,874	0,796	0,580	0,485	0,428

Таблица 3.6. Расчётные молярные концентрации частиц в глицинатно-малонатном растворе при различных pH.

pH	4,5	5	6	7	8	9
[Ni ²⁺]	0,0110	0,0044	0,0009	0,00035	0,00025	0,00002
[NiGl ⁺]	0,0044	0,0053	0,0083	0,0073	0,0050	0,0017
[NiGl ₂]	0,0002	0,0007	0,0086	0,0166	0,0200	0,0218
[NiGl ₃ ⁻]	5,7·10 ⁻⁶	0,0001	0,0056	0,0240	0,0390	0,0570
[NiMal]	0,0994	0,1049	0,0955	0,0696	0,0582	0,0513
[NiOH ⁺]	5,6·10 ⁻⁸	8·10 ⁻⁸	2,1·10 ⁻⁷	2,8·10 ⁻⁷	3,4·10 ⁻⁷	3,6·10 ⁻⁷
[Ni(OH) ₂]	1·10 ⁻¹²	6·10 ⁻¹²	2·10 ⁻¹⁰	2,3·10 ⁻⁹	2,5·10 ⁻⁸	2,9·10 ⁻⁷
[H ₂ Gl ⁺]	0,0009	0,0003	2·10 ⁻⁵	4,7·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁸	1·10 ⁻¹⁰
[HGl]	0,1301	0,1235	0,0941	0,0209	0,0032	0,0007
[Gl ⁻]	7·10 ⁻⁷	2,1·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵
[H ₂ Mal]	0,0017	0,0004	2·10 ⁻⁵	3,6·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁹	2·10 ⁻¹¹
[HMal ⁻]	0,0748	0,0618	0,0275	0,0051	0,0008	0,0001
[Mal ²⁻]	0,0049	0,0128	0,0570	0,1053	0,1138	0,1206

Наибольшее содержание найдено у малонатного комплекса никеля. Его степень накопления составляет $0,58 \div 0,874$ (т.е. концентрация составляет от 0,07 до 0,105 моль/л при общей концентрации никеля 0,12 моль/л). Максимальное содержание малонатного комплекса отмечено при рН 5–5,5, при дальнейшем снижении кислотности концентрация малонатного комплекса уменьшается, а суммарное содержание глицинатных комплексов возрастает, достигая при рН 7 0,4 (рис. 3.9). При этом доля комплекса NiGl^+ меняется сравнительно мало при различных рН и составляет от 0,037 до 0,069, тогда как комплексы NiGl_2 и NiGl_3^- образуются в заметных количествах только при рН выше 5 и при дальнейшем снижении кислотности раствора их доля постепенно возрастает, достигая при рН 7 соответственно 0,138 и 0,2.

Если при рН 4,5 концентрация малонатного комплекса превышает суммарную концентрацию глицинатных комплексов в 21,6 раза, то при повышении рН это соотношение снижается и при рН 7 составляет всего 1,45.

Концентрации дестабилизирующих никелевых частиц малы – 10^{-7} – 10^{-12} моль/л (рис. 3.10), причем они еще меньше, чем в чисто глицинатном растворе (рис. 3.5). Доля аквакомплексов никеля сравнительно велика в кислых растворах (0,092 при рН 4,5), но по мере увеличения рН резко снижается и при рН 7 составляет всего 0,003, что также должно способствовать стабильной работе раствора.

Таким образом, решающую роль в процессах осаждения сплава в слабо-кислых растворах должен играть малонатный комплекс никеля, а в растворах, близких к нейтральным, конкуренцию ему могут составить глицинатные комплексы. При подкислении раствора в приэлектродном слое в нем будет преобладать малонатный комплекс, тогда как в объеме раствора следует ожидать образования более прочных глицинатных комплексов.

При изменении концентрации никеля в растворе должно происходить перераспределение его между различными комплексами. Для оценки этих процессов был проведен расчёт концентраций частиц, присутствующих в

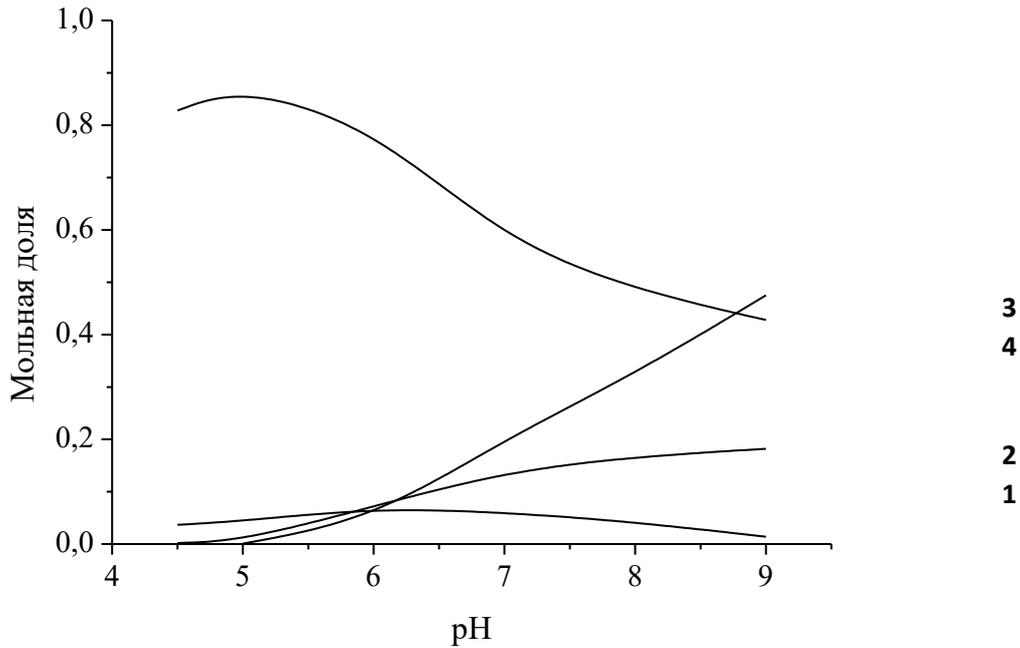


Рис. 3.9. Расчётные мольные доли различных никелевых комплексов:

1 – $[\text{NiGl}_3^-]$, 2 – $[\text{NiMal}]$, 3 – $[\text{NiGl}_2]$, 4 – $[\text{NiGl}^+]$. $C(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,12$ моль/л, $C(\text{глицина}) = 0,133$ моль/л, $C(\text{малоновой кислоты}) = 0,18$ моль/л.

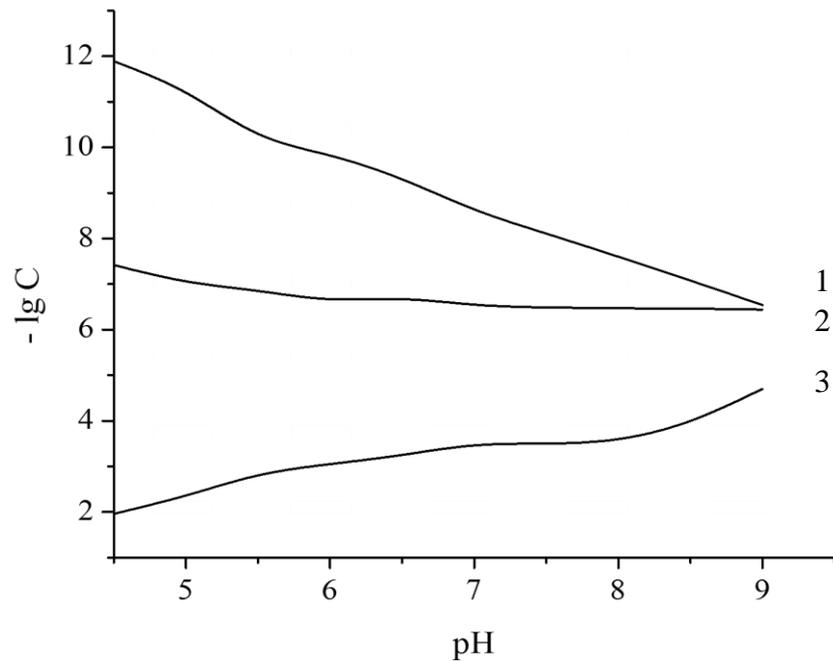


Рис. 3.10. Расчётные концентрации дестабилизирующих частиц в глицинатно-малонатном растворе: 1 – $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, 2 – $[\text{NiOH}^+]$, 3 – $[\text{Ni}^{2+}]$. $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,12$ моль/л, $C(\text{глицина}) = 0,133$ моль/л, $C(\text{малоновой кислоты}) = 0,18$ моль/л.

растворе для осаждения сплава, при изменении концентрации сульфата никеля от 0,06 до 0,15 моль/л (рН 6). При расчете использовались прежние исходные уравнения и допущения. Результаты расчета представлены в табл. 3.7 (мольные доли накопления комплексов) и 3.8 (расчетные концентрации всех частиц).

Как видно из данных, представленных в табл. 3.8, содержание малонатного комплекса никеля существенно выше, чем остальных комплексов. При увеличении концентрации сульфата никеля степень накопления малонатного комплекса несколько снижается (с 0,82 до 0,765), одновременно несколько повышается суммарное содержание глицинатных комплексов (с 0,173 до 0,187). Содержание аквакомплекса никеля незначительно и слегка возрастает при увеличении концентрации сульфата никеля - с 0,005 до 0,009.

Расчётное распределение никеля между различными комплексами косвенно подтверждает спектрофотометрия растворов для осаждения сплава.

На рис. 3.11 представлены спектры поглощения раствора химического никелирования при различных рН.

Спектры поглощения аквакомплексов, глицинатных и малонатных комплексов никеля схожи; они содержат три максимума поглощения: основной в области 350-400 нм и два дополнительных в области 640-670 нм и 730-750 нм. Однако положение максимумов несколько отличаются для различных комплексов (табл. 3.9, рис. 3.11, 3.12).

Максимумы поглощения комплексов никеля с малоновой кислотой вне зависимости от рН имеют практически постоянное положение; длина волны составляет около 393 и 668 нм. Основной максимум поглощения комплексов никеля с глицином постепенно смещается с 392 нм при рН 4 до 364 нм при рН 6,8. Такое же смещение характерно и для второго максимума: с 661 нм при рН 4 до 610 нм при рН 6,8. Это смещение можно связать с возрастанием доли комплексов $NiGl_2$ и $NiGl_3^-$.

Таблица 3.7. Распределение никеля между комплексами при различных концентрациях сульфата никеля (рН 6).

Комплекс	Доли от общего количества при различной $C(\text{Ni}^{2+})$, моль/л			
	0,06	0,09	0,12	0,15
$\text{Ni}^{2+}(\text{aqua})$	0,005	0,006	0,008	0,009
NiGl^+	0,055	0,060	0,069	0,076
NiGl_2	0,067	0,068	0,072	0,070
NiGl_3^-	0,052	0,048	0,047	0,041
NiMal	0,820	0,808	0,796	0,765

Таблица 3.8. Расчётные концентрации частиц в растворе для осаждения сплава, при различных концентрациях сульфата никеля (рН 6).

$C(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	0,06 М	0,09 М	0,12М	0,15 М
$[\text{Ni}^{2+}]$	0,0003	0,00054	0,0009	0,0014
$[\text{NiGl}^+]$	0,0033	0,0054	0,0083	0,0114
$[\text{NiGl}_2]$	0,0040	0,0061	0,0086	0,0105
$[\text{NiGl}_3^-]$	0,0031	0,0043	0,0056	0,0061
$[\text{NiMal}]$	0,0492	0,0727	0,0955	0,1147
$[\text{H}_2\text{Gl}^+]$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
$[\text{HGl}]$	0,1118	0,1029	0,0941	0,0835
$[\text{Gl}^-]$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
$[\text{H}_2\text{Mal}]$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$[\text{HMal}^-]$	0,0426	0,0349	0,0275	0,0213
$[\text{Mal}^{2-}]$	0,0881	0,0723	0,0570	0,0440

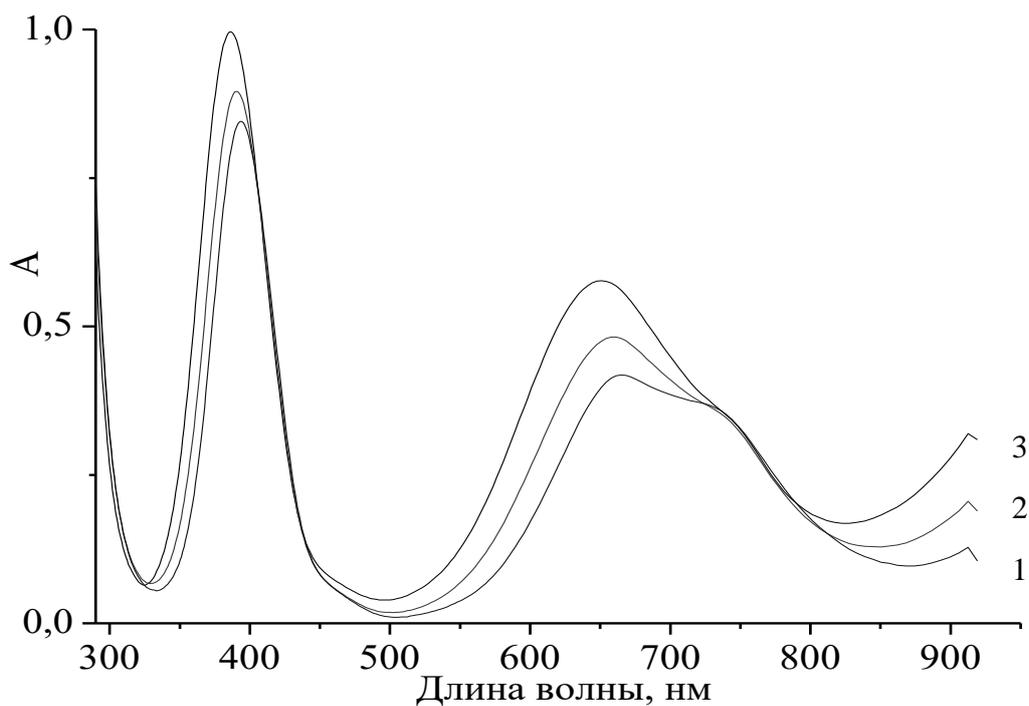


Рис. 3.11. Спектры поглощения глицинатно-малонатного раствора при различных рН: 1 – рН 5; 2 – рН 6; 3 – рН 7. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, глицин – 0,133, малоновая кислота – 0,18, H_2PO_2^- – 0,33, Cu^{2+} – 0,0016.

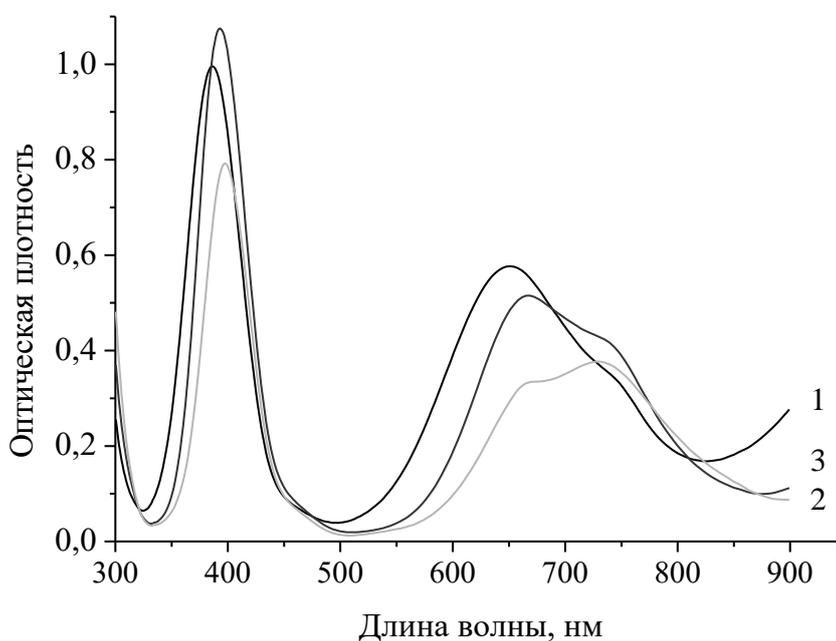


Рис. 3.12. Спектры поглощения растворов, содержащих различные комплексы никеля (рН 7, $\text{C}(\text{Ni}^{2+})$ 0,12 моль/л, суммарное содержание лигандов 0,44 моль/л): 1 – глицинатный; 2 – малонатный; 3 – глицинатно-малонатный.

Таблица 3.9. Положение основного пика поглощения для различных никелевых комплексов.

Комплекс	Длина волны максимумов поглощения, нм			
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 6,8
малонатный	394	393	393	393
глицинатный	392	381	369	364
смесь комплексов	–	394	391	386

В растворе, содержащем смесь лигандов, длины волн, соответствующие максимуму поглощения, занимают промежуточное положение между величинами, характерными для глицинатного и малонатного комплексов, что подтверждает вывод о совместном присутствии глицинатных и малонатных комплексов никеля в растворе. При этом увеличение pH способствует некоторому смещению максимумов поглощения в коротковолновую область, что можно связать с возрастающей ролью глицинатных комплексов.

Аквакомплекс никеля, имеющий характерный максимум при 394 нм и небольшие пики при 686 и 720 нм, не обнаруживается в заметных количествах.

Для оценки распределения никеля между различными комплексами были сняты спектры поглощения растворов, содержащих разные количества никеля (рис. 3.13). Увеличение концентрации никеля в растворе приводит к увеличению оптической плотности раствора, причем максимумы поглощения слегка смещаются в длинноволновую область, что указывает на увеличение концентрации малонатного комплекса. В самом деле, хотя при увеличении концентрации соли никеля в растворе происходит некоторое перераспределение никеля между малонатным и глицинатными комплексами в пользу последних (табл. 3.7), общая концентрация малонатного комплекса растет значительно быстрее, чем суммарная концентрация глицинатных комплексов (табл. 3.8).

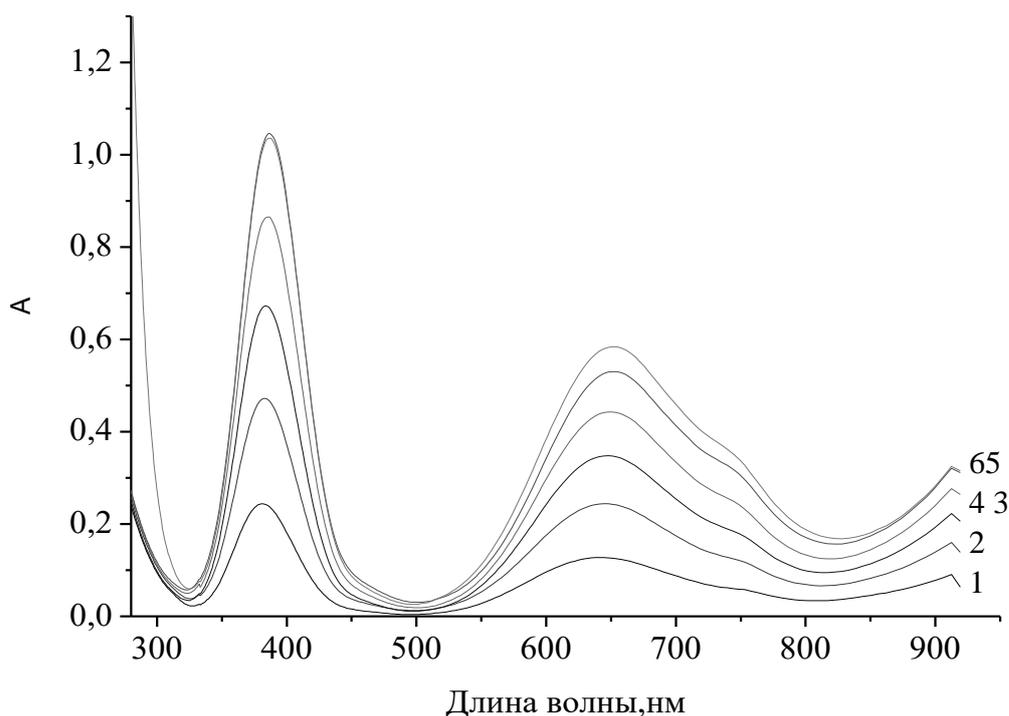


Рис. 3.13. Спектры поглощения глицинатно-малонатных растворов химического никелирования с различной концентрацией Ni^{2+} , моль/л: 1 – 0,025, 2 – 0,05, 3 – 0,075, 4 – 0,1, 5 – 0,125, 6 – 0,125 с добавкой 0,0016 Cu^{2+} .

Таким образом, спектрофотометрические исследования растворов для осаждения сплава косвенно подтверждают результаты оценочного расчёта распределения никеля между различными комплексами в зависимости от рН раствора и концентрации сульфата никеля.

Поскольку в растворе присутствуют несколько комплексов никеля, представляет интерес оценка их поведения при осаждении сплава. С этой целью были сняты суммарные поляризационные кривые всех катодных процессов, протекающих при осаждении сплава из растворов, содержащих только один комплекс никеля; они приведены на рис. 3.14. Разряд малонатного комплекса никеля протекает несколько легче, чем глицинатного, что можно связать с меньшей его прочностью.

Следует заметить, что добавка акселераторов, представляющих собой различные органические и неорганические вещества, к растворам химического

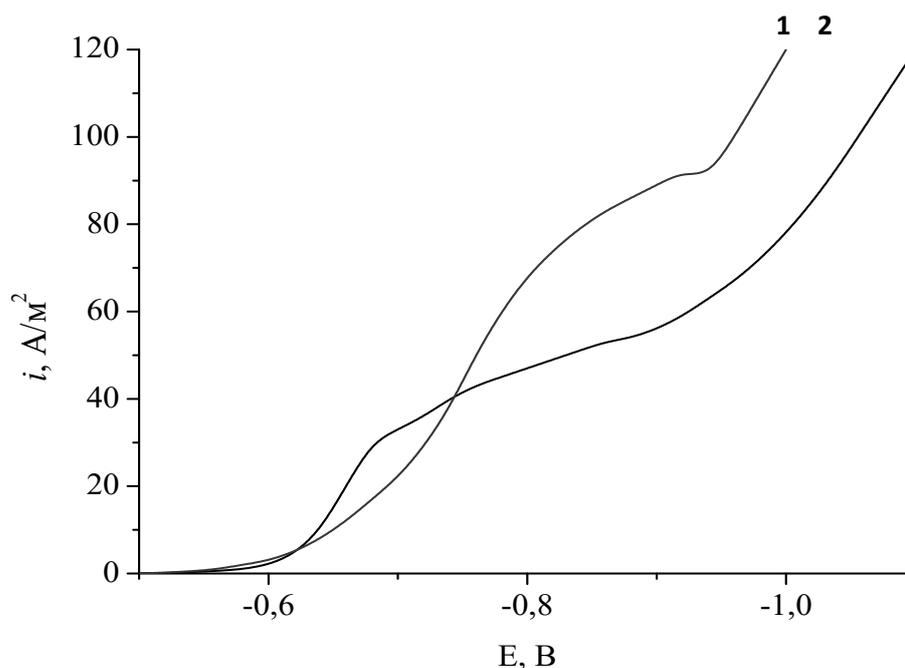


Рис. 3.14. Суммарные поляризационные кривые катодных процессов при осаждении сплава на покрытия (1,14%Cu; 7,62%P) из растворов с различными комплексами: 1 – с малоновой кислотой, 2 – с глицином.

никелирования, практикуется часто. По-видимому, в тех случаях, когда акселеранты вводятся в количествах, сопоставимых с основным лигандом, их следует рассматривать как дополнительный лиганд, а не ускоряющую добавку; такой состав правильнее называть билигандным раствором.

Таким образом, концепция билигандного раствора химического никелирования позволяет выбрать компонентный состав раствора, обеспечивающий наряду со стабильностью раствора и высокую скорость осаждения покрытий.

3.1.2. Влияние стабилизаторов на стабильность раствора и скорость осаждения покрытий

Образование микрочастиц твердой фазы в растворах химического никелирования является первой стадией их дестабилизации. Объемная реакция начинается, когда эти частицы растут, достигая некоторого критического

размера; для системы никель-гипофосфит он оценивается как 0,8 нм [14]. Однако рост металлической фазы в растворе можно приостановить введением веществ, получивших название стабилизаторов. В качестве стабилизаторов предложены разнообразные по своей химической природе вещества [1, 14, 17], причем механизм их действия может быть различен для представителей разных классов органических и неорганических соединений. Предполагают [14], что, адсорбируясь на микрочастицах никеля, возникающих в объеме раствора, стабилизаторы подавляют их рост. Однако единой теории, описывающей действие различных стабилизаторов, не существует; отсутствуют также систематические сравнительные исследования действия стабилизаторов.

В связи с этим были проведены эксперименты, позволяющие сравнить действие стабилизаторов различных типов в условиях раствора химического никелирования. Стабилизаторы добавлялись в раствор, содержащий: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 21 г/л, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 24 г/л, CH_3COOH – 25 мл/л, молочная кислота (40%) – 37,7 мл/л. Температура раствора 90 °С, pH 5,7, продолжительность осаждения 30 мин, плотность загрузки 1 $\text{дм}^2/\text{л}$. В этих условиях скорость осаждения никель-фосфорных покрытий составляет 34 мкм/ч, однако из-за отсутствия эффективных лигандов для никеля через 30–45 мин после начала осаждения образуются взвешенные частицы твердой фазы и начинается объёмная реакция. Введение стабилизаторов в этот нестабильный раствор позволяет оценить эффективность их ингибирующего действия на рост дисперсных частиц, а также их влияние на скорость процесса и внешний вид покрытий, поскольку известно [1, 15], что стабилизаторы часто оказывают негативное влияние на скорость протекания основной реакции восстановления никеля и морфологию поверхности образующегося осадка. В процессе осаждения фиксировали потенциал образца с формирующимся покрытием.

Выборка из испытаний свыше 100 различных стабилизаторов и их комбинаций приведена в табл. 3.10–3.14. Характерное изменение потенциала в процессе осаждения представлено на рис. 3.15.

Таблица 3.10. Результаты введения в раствор химического никелирования серосодержащих стабилизаторов.

Вещество	Концентрация, г/л	Скорость осаждения, мкм/час	Стабильность раствора	Внешний вид покрытия	Потенциал образца, мВ
аллилчеп	15 мл/л	36,2	стабилен	матовое	-
	25 мл/л	27,5	стабилен	матовое	-
тиосульфат натрия	0,008	36,0	стабилен	матовое	-
тиомочевина	0,001	30,9	стабилен	полублест.	482→487
	0,002	30,4	стабилен	матовое	474→488
	0,003	0	р-ция не идет	-	479→405
тиобарбитуровая кислота	0,001	30,6	стабилен	матовое	464→474
	0,002	30,2	стабилен	матовое	483→474
	0,003	30,9	стабилен	матовое	469→479
роданид калия	0,0005	37,2	стабилен	полублест.	-
	0,001	31,8	стабилен	матовое	-
	0,03	0	р-ция не идет	-	-
тиобарбитуровая кислота + тиомочевина	0,001 + 0,001	31,0	стабилен	матовое	460→462

Как видно из приведенных данных, обеспечить стабильную работу раствора химического никелирования могут стабилизаторы различных типов и химической природы. Однако многие стабилизаторы снижают при этом скорость осаждения покрытия. Наиболее надежными являются стабилизаторы, представляющие собой соли тяжелых металлов; они эффективны даже в малых концентрациях (порядка 10^{-6} – 10^{-5} моль/л), способствуют получению гладких, полублестящих или блестящих осадков. В присутствии этих катионов

Таблица 3.11. Результаты введения в раствор химического никелирования стабилизаторов-окислителей.

Вещество	Концентрация, г/л	Скорость осаждения, мкм/час	Стабильность раствора	Внешний вид покрытия	Потенциал образца, – мВ
хлорат натрия	2	0	р-ция в объеме	-	480→490
	3	0	р-ция в объеме	-	477→486
	5	29,0	стабилен	полублест.	438→484
нитрат натрия	0,02	0	р-ция в объеме	полублест.	-
	0,05	26,8	стабилен	полублест.	424→430
	0,1	24,7	стабилен	полублест.	-
молибдат аммония	0,05	0	р-ция в объеме	-	450→495
	0,2	27,7	стабилен	полублест.	468→475
	1	0	р-ция не идет	-	439→420
перманганат калия	0,5	0	р-ция в объеме	-	435→480
ванадат аммония	0,1	28,8	стабилен	полублест.	475→480
	0,3	0	р-ция не идет	-	470→396

осаждение протекает при потенциалах $-470 \div -500$ мВ, близких к стандартному потенциалу окисления гипофосфита (кривые 1 и 4 на рис. 3.15). Органические стабилизаторы, особенно содержащие серу, позволяют получать только матовые осадки с повышенной шероховатостью; анализ состава покрытий указывает на включение углерода, азота и серы в количестве до 0,1%. Потенциалы осаждения в присутствии серосодержащих стабилизаторов несколько положительнее: $-465 \div -480$ мВ (кривая 3 на рис. 3.15). При увеличении концентрации стабилизаторов, как правило, скорость осаждения падает, часто вплоть до полного прекращения реакции, при этом наблюдается резкий сдвиг потенциала в положительную сторону – от -460 до -400 мВ

Таблица 3.12. Результаты введения в раствор химического никелирования стабилизаторов, содержащих ионы тяжелых металлов.

Вещество	Концентрация, г/л	Скорость осаждения, мкм/час	Стабильность раствора	Внешний вид покрытия	Потенциал образца, – мВ
ацетат свинца	0,001	36,5	стабилен	полублест.	480→474
	0,003	37,7	стабилен	полублест.	482→476
	0,005	30,3	стабилен	полублест.	479→475
сульфат меди	0,2	38,4	стабилен	блестящее	501→496
	0,5	36,9	стабилен	блестящее	496→493
	1	35,3	стабилен	блестящее	492→494
	1,5	30,6	стабилен	полублест.	512→502
	2	0	р-ция не идет	-	396→350
сульфат цинка	0,5	11,1	стабилен	полублест.	490→497
	1	0	р-ция не идет	-	493→456
сульфат алюминия	0,05	27,7	р-ция в объеме через 30 мин	полублест.	482→495
хлорид индия	0,005	0	р-ция в объеме	-	-
	0,2	30,4	стабилен	полублест.	-
хлорид олова (II)	0,01	28,2	стабилен	полублест.	470→476
	0,05	27,4	стабилен	полублест.	476→481
	0,2	23,4	стабилен	полублест.	465→470
	0,5	0	р-ция не идет	-	462→438
сульфат марганца (II)	1	16,5	р-ция в объеме	матовое	510→521

Таблица 3.13. Результаты введения в раствор химического никелирования органических стабилизаторов, не содержащих серу.

Вещество	Концентрация, мл/л	Скорость осаждения, мкм/час	Стабильность раствора	Внешний вид покрытия	Потенциал образца, – мВ
анисовое масло (1:3 в этаноле)	0,15	35,8	стабилен	полублест.	492→495
	0,333	36,0	стабилен	полублест.	-
	0,5	33,0	стабилен	полублест.	-
	0,667	31,7	стабилен	матовое	-
ацетилацетат	0,033	33,6	стабилен	полублест.	480→487
	0,167	35,9	стабилен	полублест.	-
	0,333	36,2	стабилен	полублест.	-
	0,667	34,9	стабилен	полублест.	-
	1	30,4	стабилен	полублест.	-
	3	20,6	стабилен	матовое	-
акриловая кислота	0,033	29,9	стабилен	полублест.	472→477
	0,167	32,0	стабилен	полублест.	-
	0,333	30,1	стабилен	полублест.	-
	0,667	29,4	стабилен	полублест.	-
	3	15,1	стабилен	матовое	-
метакриловая кислота	0,5	26,4	стабилен	матовое	-
фенолфталеин	0,01	25,7	стабилен	матовое	-
малеиновый ангидрид	0,5 г/л	-	р-ция в объеме	-	457→466
	1 г/л	24,7	стабилен	полублест.	480→484
	2 г/л	18,8	стабилен	матовое	470→460
синтанол ДС-10	5 г/л	27,1	р-ция в объеме	матовое	482→510
метацид	1 г/л	23,4	стабилен	матовое	475→486
	2 г/л	21,1	стабилен	матовое	480→487

Таблица 3.14. Результаты введения в раствор химического никелирования комбинаций стабилизаторов различных типов.

Вещество	Концентрация, г/л	Скорость осаждения, мкм/час	Стабильность раствора	Внешний вид покрытия	Потенциал образца, мВ
тиосульфат натрия + хлорат натрия	0,008 + 0,4	34,1	стабилен	матовое	474→484
тиомочевина + хлорат натрия	0,001 + 0,1	36,0	стабилен	матовое	467→487
	0,001 + 0,4	32,5	стабилен	матовое	474→484
	0,002 + 0,5	28,7	стабилен	матовое	468→488
тиосульфат натрия + акриловая кислота	0,008 + 0,167	31,8	стабилен	матовое	-
ацетат свинца + малеиновый ангидрид	0,005 + 0,5	36,3	стабилен	полублест.	480→484
сульфат меди + тиомочевина	1 + 0,001	37,1	стабилен	полублест.	482→496
сульфат меди + малеиновый ангидрид	0,5 + 0,5	28,8	стабилен	полублест.	489→507
сульфат меди + ацетат свинца	1 + 0,005	38,7	стабилен	блестящее	486→490
	0,5 + 0,003	39,2	стабилен	блестящее	491→485
	0,2 + 0,003	40,2	стабилен	блестящее	500→492
	0,5 + 0,001	40,1	стабилен	блестящее	492→487

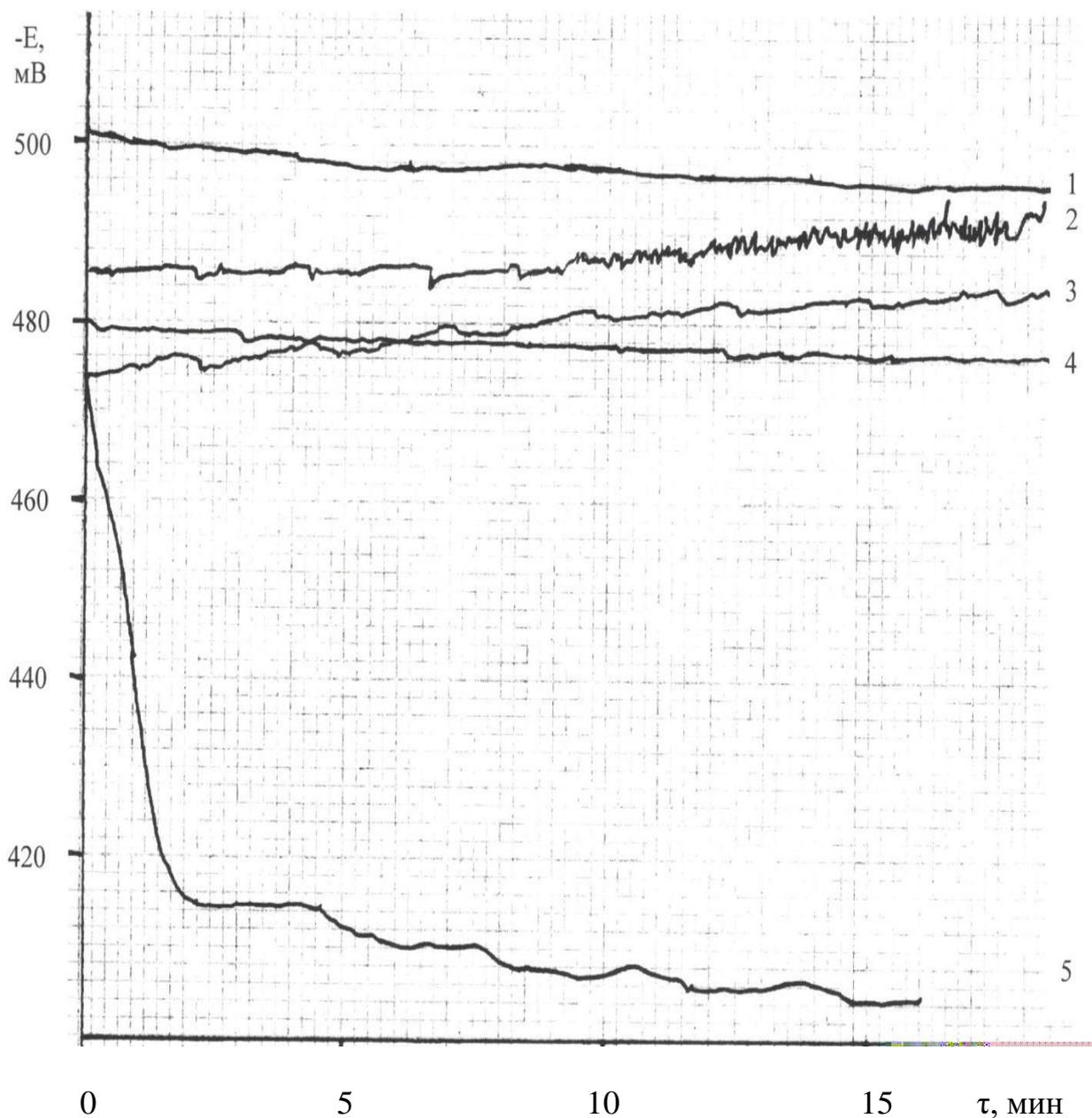


Рис. 3.15. Изменение потенциала образца с формирующимся покрытием в процессе осаждения: 1 – при сохранении высокой скорости осаждения (0,2 г/л сульфата меди), 2 – при начале объемной реакции (2 г/л хлората натрия), 3 – в присутствии серосодержащих стабилизаторов (0,002 г/л тиомочевины), 4 – при умеренной скорости осаждения с сохранением стабильности раствора (0,001 г/л ацетата свинца), 5 – при затухании и полном прекращении процесса осаждения (0,003 г/л тиомочевины).

(кривая 5 на рис. 3.15). При этом оптимальная концентрация стабилизатора, при которой стабильность раствора сочетается с высокой скоростью осаждения, индивидуальна для каждого стабилизатора.

Нарушение стабильности раствора может происходить при разных значениях потенциала, что подтверждает предположение о независимости процессов, протекающих на каталитической поверхности и в объёме раствора. Однако, как правило, начальная стадия разложения раствора сопровождается увеличением колебаний потенциала и его сдвигом в отрицательную сторону, что указывает на сорбцию металлических микрочастиц на каталитической поверхности покрываемого образца при развитии объёмной реакции (кривая 2 на рис. 3.15).

Необходимо заметить, что потенциал образцов с формирующимися покрытиями в процессе осаждения претерпевает небольшие колебания: обычно с амплитудой 2–3 мВ с частотой 2–3 мин. Наибольшая амплитуда колебаний отмечена в нестабильных растворах, причём начало объёмной реакции сопровождается более частыми колебаниями потенциала и его смещением в сторону более отрицательных значений. В присутствии серосодержащих стабилизаторов амплитуда несколько больше, в присутствии катионов тяжелых металлов – несколько ниже. Наиболее сглаженный характер зависимости потенциала от времени имеет в растворах, содержащих катион меди.

Наличие колебаний потенциала образца с формирующимся покрытием указывает на изменение состава поверхностного слоя и, следовательно, на слоистый характер покрытия. Чем больше амплитуда колебаний потенциала, тем сильнее отличаются по составу отдельные слои покрытия. Наименьшая амплитуда колебаний отмечена при стабилизации раствора ионами свинца и особенно – ионами меди. Комбинация ионов свинца и меди обеспечивает не только стабильность раствора, но и наибольшую скорость осаждения покрытий (рис. 3.16).

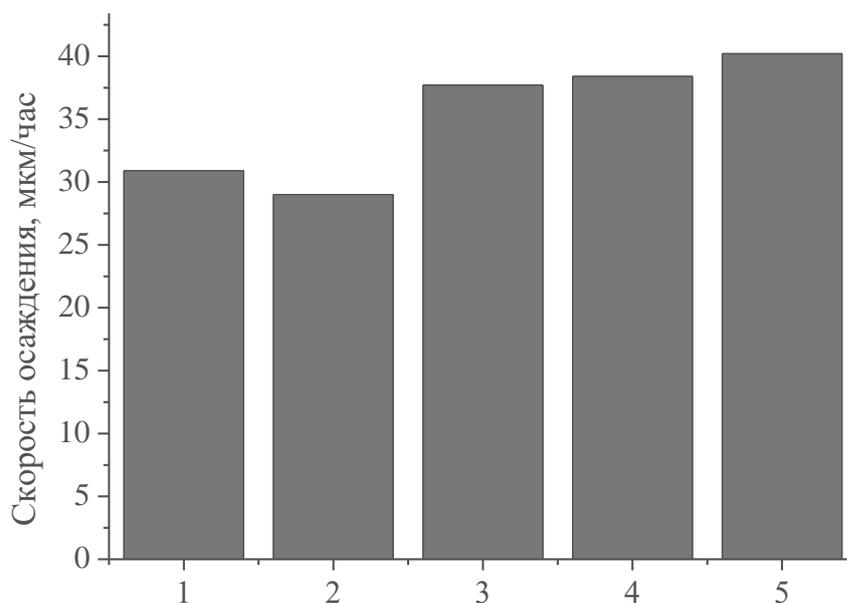


Рис. 3.16. Скорость осаждения покрытий в присутствии различных стабилизаторов: 1- тиомочевина (1 мг/л), 2 - хлорат натрия (5 г/л), 3 – ацетат свинца (3 мг/л), 4 – сульфат меди – 0,2 г/л, 5 – комбинация сульфата меди (0,2 г/л) и ацетата свинца (3 мг/л). Состав раствора: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 21 г/л, $\text{NaN}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 24 г/л, CH_3COOH – 25 мл/л, молочная кислота (40%) – 37,7 мл/л. Условия: 90 °С, pH 5,7, 30 мин, 1 дм²/л.

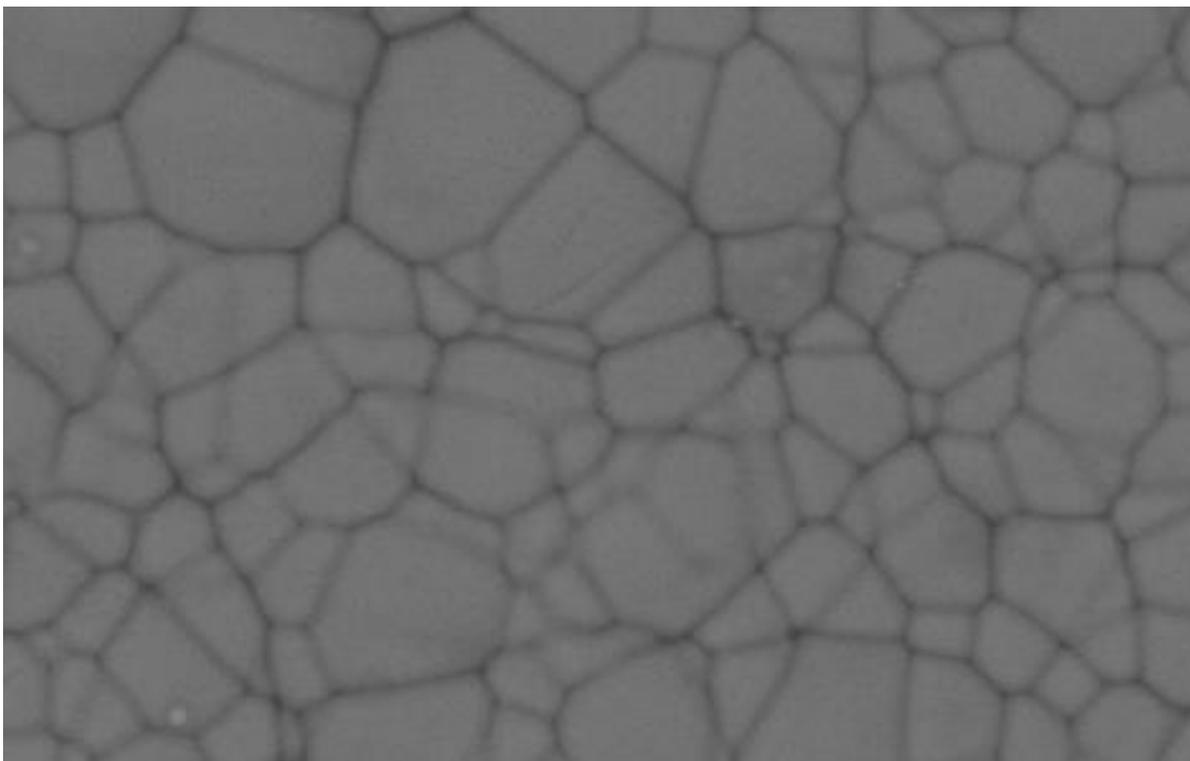
Роль ионов меди в процессе химического никелирования необходимо отметить особо. При введении в раствор в количестве 0,1–1 г/л они обеспечивают стабильную работу раствора, но при этом действуют одновременно как активаторы осаждения никеля, увеличивая скорость процесса. По-видимому, механизм воздействия ионов меди на растущий осадок и микрочастицы никеля, возникающие в объёме раствора, различен. Выделение меди в результате реакции замещения на ограниченной поверхности металлических микрочастиц смещает потенциал в положительную сторону, прекращая процесс восстановления никеля. Однако включение меди в растущее покрытие, обладающее большей по сравнению с микрочастицами поверхностью, недостаточно, чтобы сделать потенциал более благородным (это

подтверждают измерения потенциала образца в процессе осаждения) и затруднить восстановление никеля. По-видимому, выделение меди происходит на наиболее доступных участках поверхности (выступах микрорельефа), что приводит к сглаживанию поверхности и появлению осязаемого блеска покрытий (рис. 3.17). Из всех опробованных стабилизаторов именно ионы меди (а также их комбинация с ионами свинца) обеспечивает наилучший блеск покрытий и наибольшую скорость осаждения. Этот эффект в той или иной степени проявляется в электролитах различного лигандного состава, поскольку комплексы меди обычно более устойчивы, чем комплексы никеля с тем же лигандом. Однако в наибольшей степени этот эффект присущ глицинатным растворам химического никелирования, поскольку с глицином медь образует очень прочное внутрикомплексное соединение.

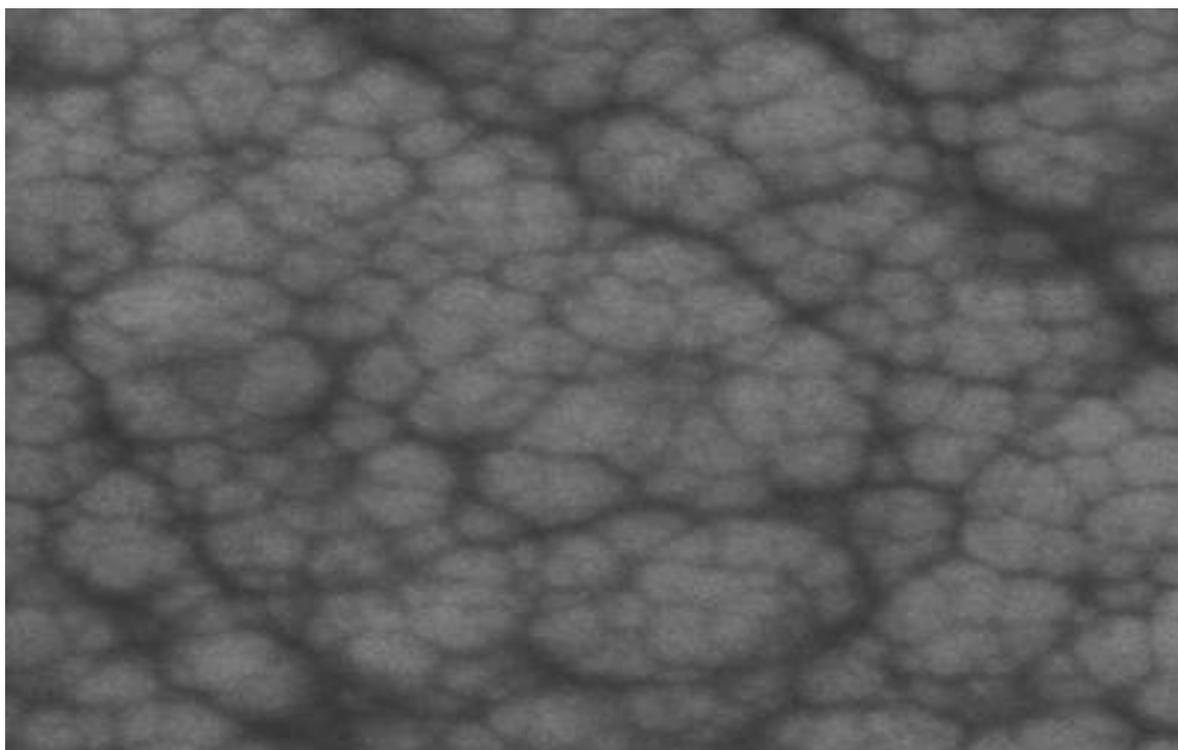
Для установления характера влияния меди на процесс химического никелирования были получены катодные и анодные поляризационные кривые, снятые в глицинатном растворе химического никелирования на образцах с покрытиями, содержащими различное количество меди. Следует оговориться, что условия самопроизвольного разряда интермедиата и разряда его под действием внешнего электрического тока отличаются, поэтому использовать данные поляризационных измерений для количественного прогноза скорости осаждения химического покрытия нельзя. Однако сравнительная оценка влияния состояния поверхности на катодные и анодные процессы может дать дополнительную информацию для понимания происходящих процессов окисления и восстановления.

Анализ анодных поляризационных кривых (рис. 3.18) показал, что введение небольших количеств меди в состав никель-фосфорного покрытия повышает предельные токи окисления гипофосфита на этой поверхности, что должно способствовать повышению скорости осаждения.

Катодные поляризационные кривые на образцах с Ni-P-Cu покрытиями, снимались в несколько приёмов. Первую кривую получали из раствора,



а)



б)

Рис. 3.17. Микрофотографии никель-медь-фосфорного покрытия (а) и никель-фосфорного покрытия (б). x1500.

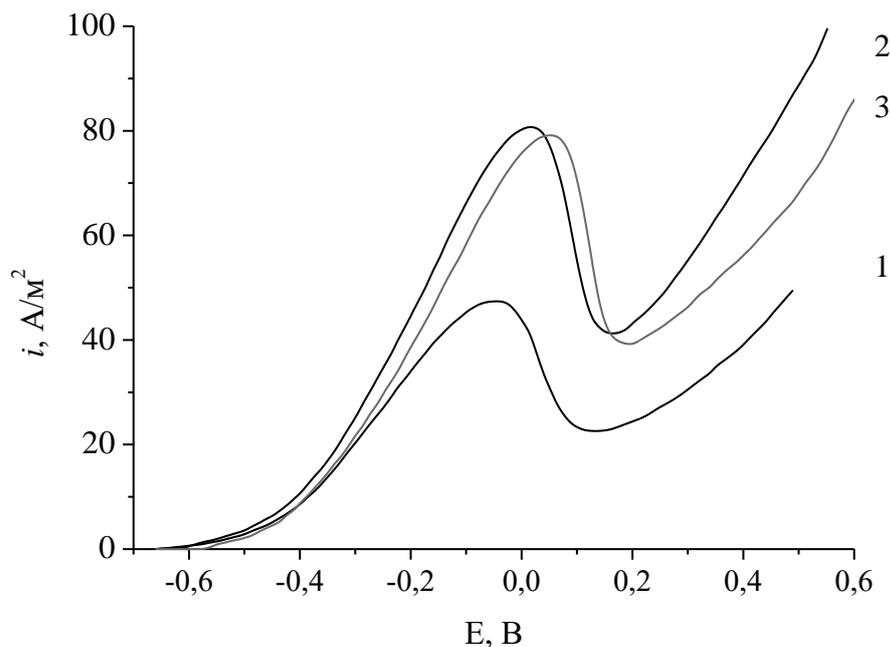


Рис. 3.18. Анодные поляризационные кривые на Ni-Cu-P покрытиях (7,62% P) с различным содержанием меди: 1 – 0%, 2 – 0,54%, 3 – 1,14%. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,07, глицин – 0,13, H_2PO_2^- – 0,28, Pb^{2+} – 10^{-6} .

содержащего только кислоты (глицин и малоновую) и стабилизатор (ионы свинца); она отражает процесс выделения водорода. Вторая кривая была получена при добавлении к этому раствору соли никеля, третья – при добавлении ко второму раствору гипофосфита, наконец, четвертая – при добавлении к третьему раствору соли меди; эта кривая отражает сумму всех протекающих процессов восстановления. Как видно из рис. 3.19, добавление каждого последующего реагента смещает кривую в область менее отрицательных значений потенциала, т.е. облегчает суммарный процесс восстановления.

Из катодных поляризационных кривых выделения водорода на покрытиях с различным содержанием меди (рис. 3.20) видно, что включение меди в покрытие в количестве более 1 мас.% повышает перенапряжение восстановления водорода, что должно способствовать перераспределению катодных реакций в пользу восстановления никеля. При этом суммарная

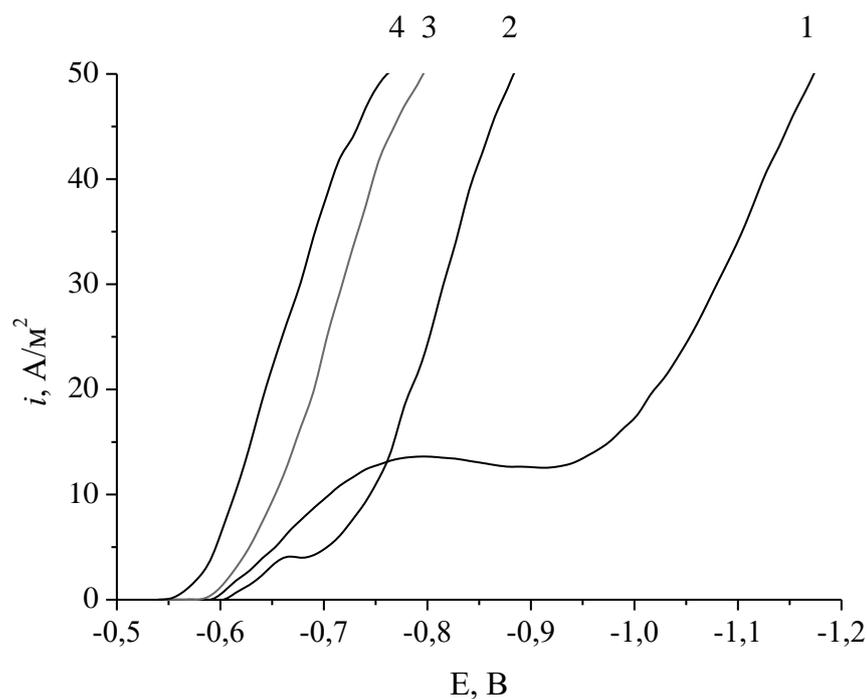


Рис. 3.19. Катодные поляризационные кривые восстановления водорода и компонентов покрытия на поверхности покрытия (7,62 % Р, 0,54 % Сu) (пояснения в тексте).

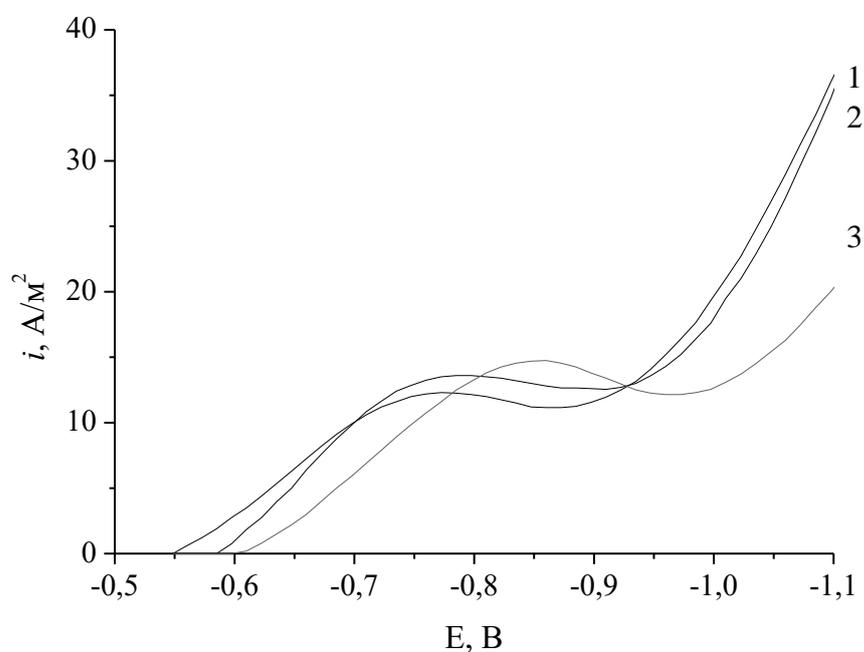


Рис. 3.20. Катодные поляризационные кривые восстановления водорода на поверхности покрытия (7,62% Р) с различным содержанием меди: 1 – 0 %, 2 – 0,54 %, 3 – 1,14 % Сu. Состав раствора (моль/л): глицин – 0,13, Pb^{2+} – 10^{-6} .

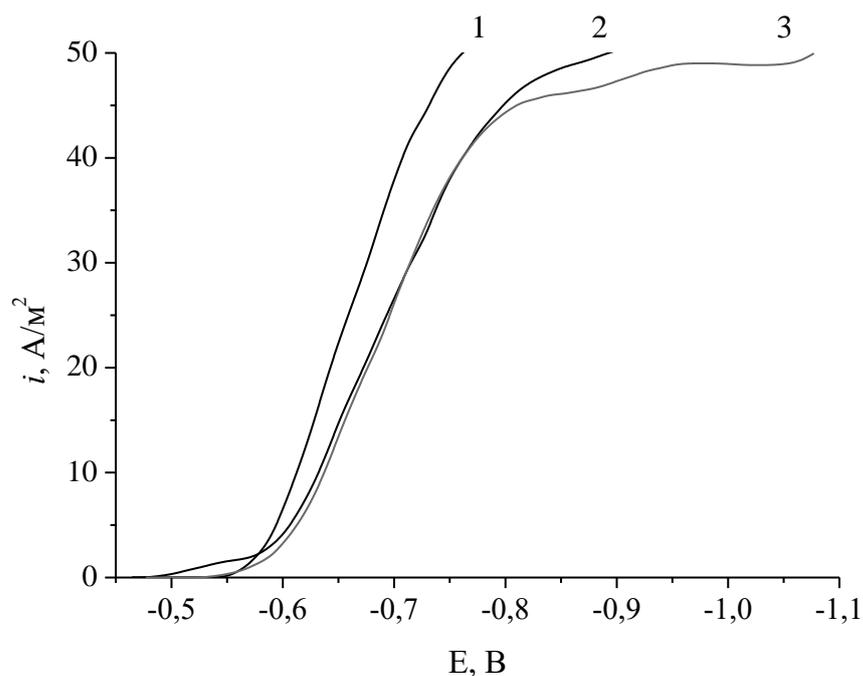


Рис. 3.21. Суммарные поляризационные кривые катодных процессов на покрытии (7,62 % P) с различным содержанием Cu: 1 – 0 %, 2 – 0,54 %, 3 – 1,14 %. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,07, глицин – 0,13, H_2PO_2^- – 0,28, Pb^{2+} – 10^{-6} .

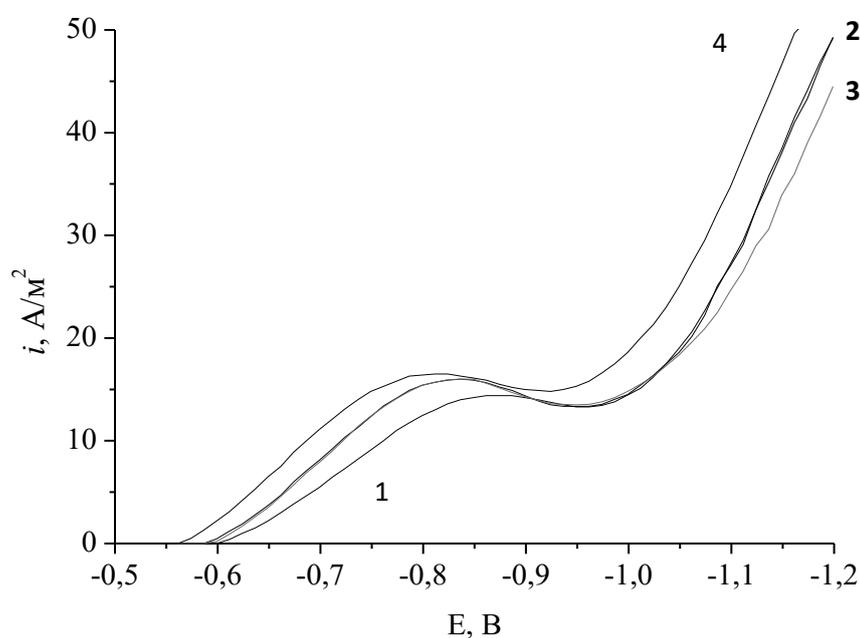


Рис. 3.22. Поляризационные кривые выделения водорода на покрытии (0,54 % Cu) с различным содержанием фосфора: 1 – 6,46 %, 2 – 7,37 %, 3 – 7,87 %, 4 – 8,72 %. Состав раствора (моль/л): глицин – 0,13, Pb^{2+} – 10^{-6} .

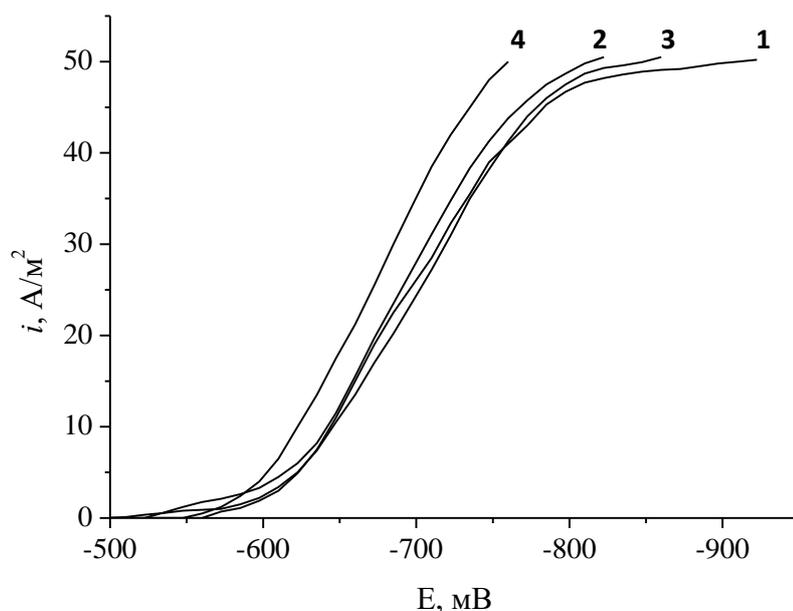


Рис. 3.23. Суммарные поляризационные кривые катодных процессов при осаждении сплава на покрытие (0,54 % Cu) с различным содержанием фосфора: 1 - 6,46 %, 2 - 7,37 %, 3 - 7,87 %, 4 - 8,72 %. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} - 0,07, глицин - 0,13, H_2PO_2^- - 0,28, Pb^{2+} - 10^{-6} .

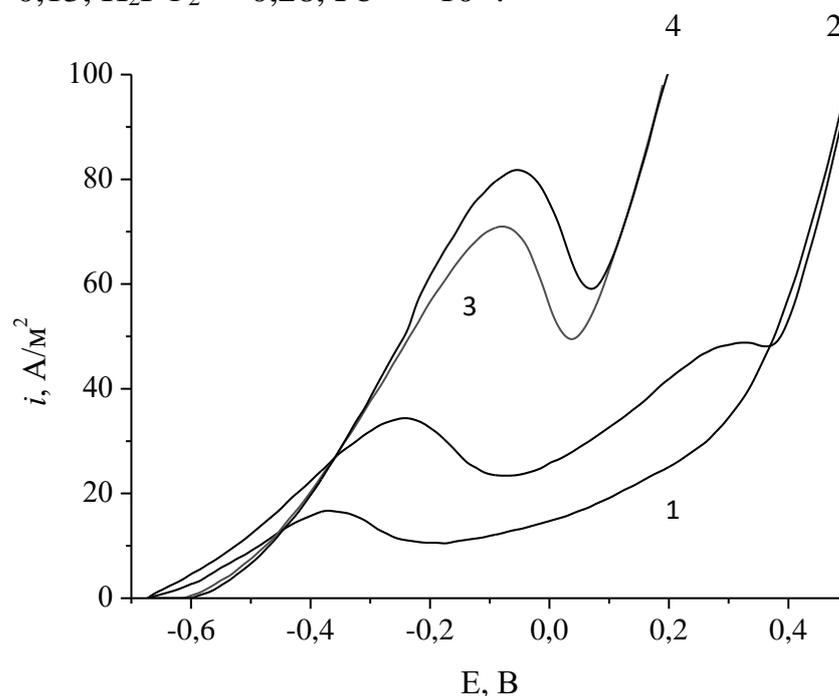


Рис. 3.24. Анодные поляризационные кривые на покрытии сплавом Ni-Cu-P ($0,6 \pm 0,1$ % Cu) с различным содержанием фосфора: 1 - 6,46 %, 2 - 7,37 %, 3 - 7,87 %, 4 - 8,72 %. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} - 0,07, глицин - 0,13, H_2PO_2^- - 0,28, Pb^{2+} - 10^{-6} .

поляризационная кривая катодных процессов ($\text{Ni} + \text{P} + \text{H}_2 + \text{Cu}$) при введении меди в покрытие даже в количестве 0,54 % смещается в положительную сторону примерно на 70 мВ (рис. 3.21). Таким образом, введение меди в состав покрытия несколько затрудняет выделение H_2 и способствует осаждению Ni .

Этот вывод подтверждается экспериментально: во всех случаях введение добавки ионов меди в глицинатный раствор химического никелирования увеличивало скорость осаждения покрытий на 5–20%.

Сравнение кривых, полученных на покрытиях с различным содержанием фосфора, показывает, что включение фосфора в покрытие облегчает разряд водорода только при массовой доле его более 8 % (рис. 3.22).

Аналогичная закономерность проявилась и для суммарной кривой всех катодных процессов (рис. 3.23), но облегчение разряда при большом содержании фосфора в покрытии следует, по-видимому, отнести на счет водорода, а не металла.

Как показывает рис. 3.24, увеличение содержания фосфора в покрытии облегчает процесс анодного окисления гипофосфита, что также должно способствовать увеличению скорости осаждения покрытия.

Таким образом, увеличение содержания меди и снижение содержания фосфора в осаждаемом покрытии должно затруднять протекание процесса восстановления водорода и способствовать восстановлению никеля; увеличение содержания меди и фосфора способствует окислению гипофосфита, тем самым стимулируя процессы восстановления водорода и никеля. Этими влияниями можно объяснить периодические колебания потенциала в процессе формирования покрытия и его слоистую структуру. Включение Cu в покрытие, так же, как и включение P , изменяя соотношение скоростей процессов, протекающих на покрываемой поверхности, является регулятором количественного состава поверхностного слоя покрытия, что приводит к формированию его слоистой структуры. Количественное содержание компонентов покрытия по мере его образования колеблется относительно

некоторых средних величин. Однако и эти средние величины несколько изменяются в процессе формирования покрытия, поскольку расход компонентов раствора изменяет и соотношение скоростей выделения отдельных компонентов покрытия. Присутствие легирующих количеств меди в покрытии изменяет его структуру по сравнению с никель-фосфорным покрытием, сглаживая различия в составе отдельных слоёв.

Хотя поляризационные исследования проводились при комнатной температуре, есть все основания предполагать, что отмеченные закономерности сохраняются и при повышенных температурах, которые требуются для высокоскоростного осаждения тройного сплава.

Особый суммарный эффект стабилизации и активирования даёт комбинация ионов свинца и меди. Стабильность глицинатного раствора химического никелирования возрастает настолько, что он выдерживает без разложения и потери работоспособности кипячение в течение 10–15 мин. Это позволяет использовать раствор при повышенных температурах, что положительно сказывается на скорости осаждения и производительности, и избежать дестабилизации раствора при его аварийном перегреве. В то же время скорость осаждения при температуре 90 °С и рН 5,7 достигает 40 мкм/ч, что превосходит результат, достигаемый в других известных растворах химического никелирования. Дополнительным положительным эффектом этого комбинированного стабилизатора-активатора, как будет показано в главе 6, является сглаживание поверхности покрытия и снижение макродефектов структуры (пористости), что положительно сказывается на функциональных свойствах покрытий.

3.2. Повышение скорости осаждения химических покрытий

3.2.1. Влияние рН раствора на процесс осаждения покрытий

Как показано выше, положительное влияние на скорость осаждения химических никель-фосфорных покрытий оказывает введение в состав раствора

ионов меди и малоновой кислоты. Поскольку распределение комплексов никеля в растворе с различными лигандами зависит от pH раствора, следует ожидать и существенного влияния pH электролита на скорость осаждения и состав получаемых покрытий.

В литературе обсуждается влияние pH либо в кислых растворах, либо в щелочных. Глицинатные растворы химического никелирования содержат комплексы, существующие при разной кислотности, и работоспособны как в кислой среде, так и в щелочной. Поэтому впервые появилась возможность оценить влияние pH на скорость осаждения в широком диапазоне – от 4 до 9.

Как видно из рис. 3.25, скорость осаждения растет по мере приближения к нейтральной среде, достигает наибольших величин при pH 7–8,5 и далее

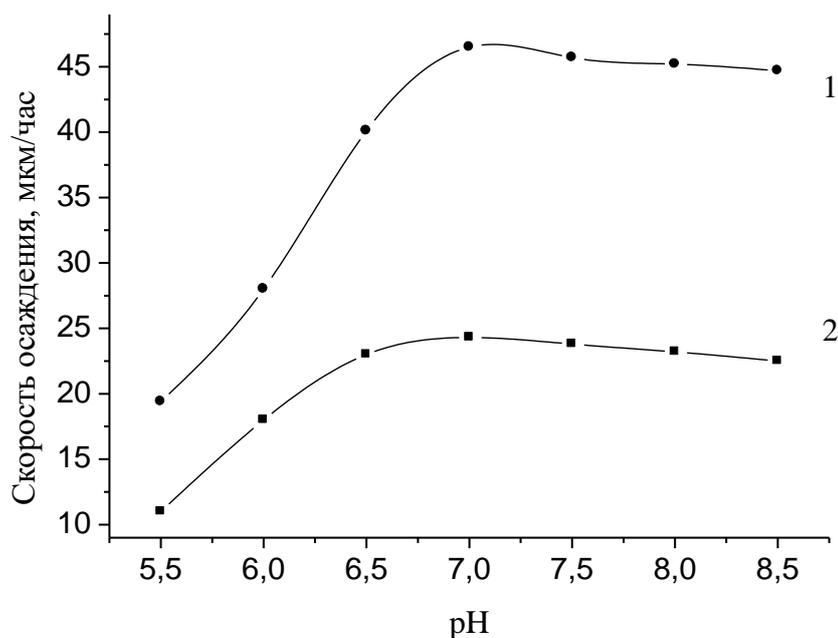


Рис. 3.25. Влияние pH на скорость осаждения покрытия Ni–Cu–P. Состав раствора (моль/л): 1 – Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,4, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $9 \cdot 10^{-6}$ М; температура 90 °С, плотность загрузки 0,32 дм²/л, продолжительность 15 мин. 2 – Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,133, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $9 \cdot 10^{-6}$; температура 80 °С, плотность загрузки 1 дм²/л, продолжительность 30 мин.

несколько снижается. При этом изменяется внешний вид покрытий: они становятся матовыми, шероховатыми, напряжёнными.

Подобный характер зависимости скорости осаждения от рН можно объяснить затруднениями, которые испытывает в нейтральной среде побочная реакция восстановления водорода, что перераспределяет соотношение процессов восстановления на каталитической поверхности в пользу осаждения никеля.

Изменяется с ростом рН и состав покрытия. При повышении рН от 5,5 до 7,5 наблюдается снижение содержания фосфора в покрытии до минимума, далее с повышением рН наблюдается увеличение содержания фосфора (рис. 3.26). Подобная тенденция сохраняется и в условиях более интенсивного извлечения покрытия (при повышенной температуре и плотности загрузки) (рис. 3.27). Однако изменение содержания меди в растворе при этом мало влияет на включение фосфора ($\pm 0,4$ мас.%), тогда как при более низких температурах добавление меди способствует повышенному включению фосфора в покрытие.

Содержание меди в покрытии зависит незначительно от рН в слабокислой и нейтральной области, но при переходе к слабощелочным растворам возрастает (рис. 3.28) и может достигать 4–9 мас.% (глава 6).

Аналогичное влияние рН на скорость осаждения никель-фосфорных покрытий проявляется при различных температурах. На рис. 3.29 приведены зависимости десятичного логарифма скорости осаждения химического никеля от рН при различных температурах, однако при более высоких значениях рН температурный фактор в меньшей степени воздействует на скорость осаждения. Более подробно вопрос влияния температуры на процесс химического никелирования будет рассмотрен в главе 6.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальные значения рН, обеспечивающие получение покрытий с наибольшей скоростью, для глицинатно-малонатного раствора химического никелирования лежат в

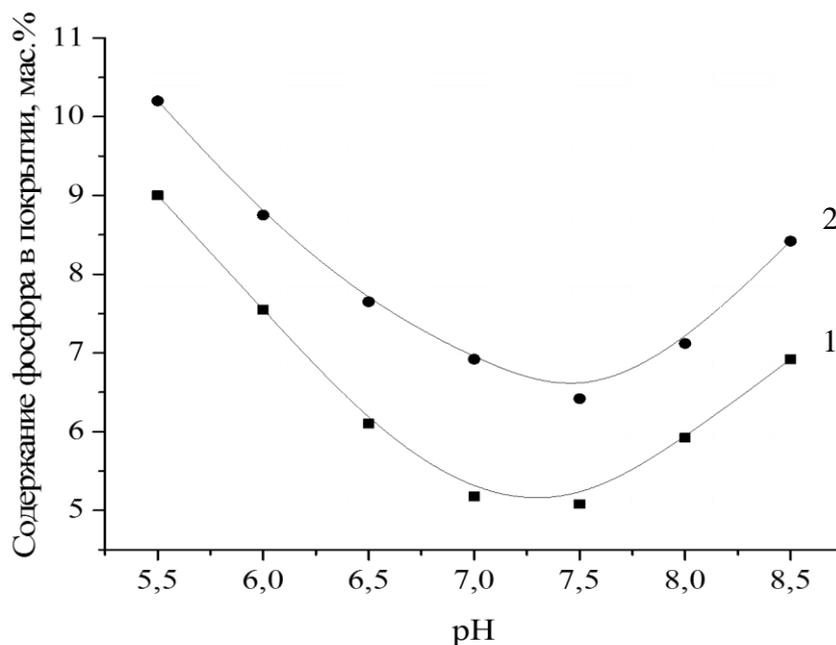


Рис. 3.26. Зависимость содержания фосфора в осаждаемых покрытиях от pH раствора химического никелирования. Состав раствора (моль/л): 1 – Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,39, Pb^{2+} – 0,01, H_3PO_4 – 0,2; 2 – то же + 0,0016 моль/л Cu^{2+} . Условия нанесения покрытий: температура 80 °С, время осаждения 1,5 ч, плотность загрузки 0,32 дм²/л.

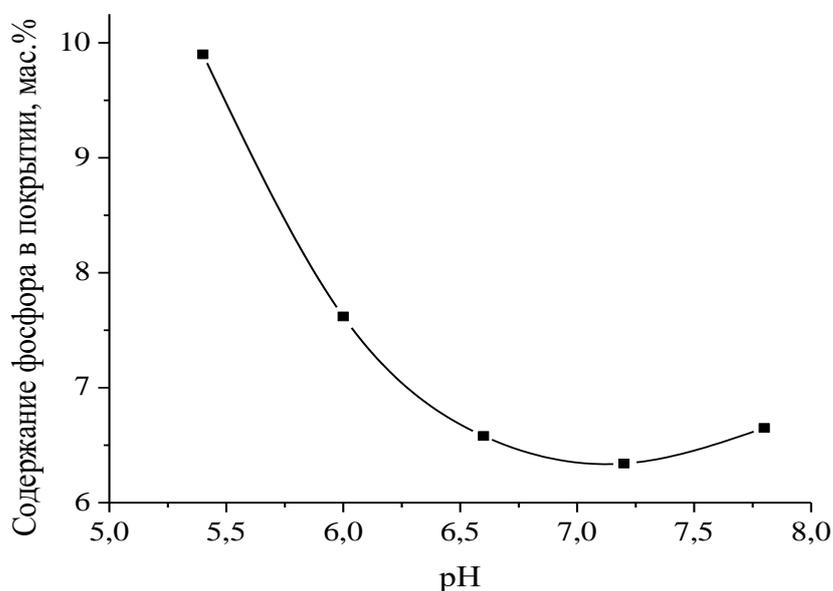


Рис. 3.27. Влияние pH на содержание фосфора в покрытии. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,075, H_2PO_2^- – 0,288, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,267, $(\text{CH}_2)(\text{COOH})_2$ – 0,11, Pb^{2+} – 0,003, Cu^{2+} – 0,0008. Условия нанесения покрытий: температура 90 °С, время осаждения 1 ч, плотность загрузки 2,56 дм²/л.

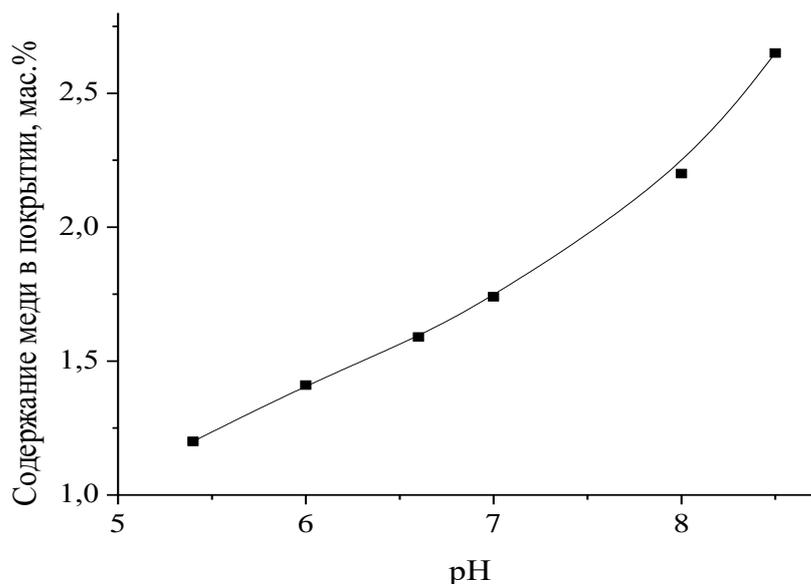


Рис. 3.28. Влияние pH раствора химического никелирования на содержание меди в покрытии. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,39, Pb^{2+} – 0,01, H_3PO_4 – 0,2, Cu^{2+} – 0,0016. Условия нанесения покрытий: температура 90 °С, продолжительность осаждения 1 ч, плотность загрузки 1 $\text{дм}^2/\text{л}$.

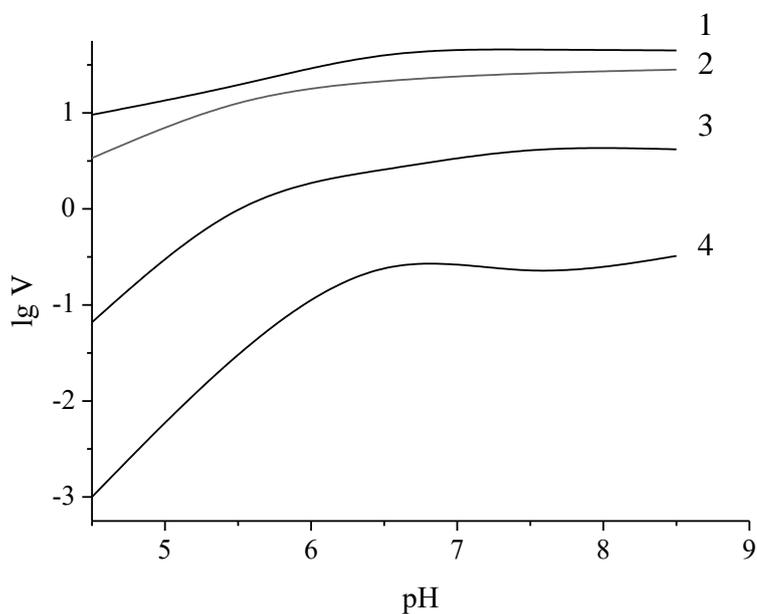


Рис. 3.29. Зависимость логарифма скорости осаждения Ni-P покрытия от pH при различных температурах: 1 – 90 °С, 2 – 80 °С, 3 – 50 °С, 4 – 18 °С. Состав раствора: Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,13, Pb^{2+} – 10^{-5} . Продолжительность осаждения 0,5 ч, плотность загрузки - 0,8 $\text{дм}^2/\text{л}$.

интервале от 6,5 до 8,5.

Поскольку окисление гипофосфита сопровождается подкислением раствора, скорость нанесения покрытия снижается при увеличении продолжительности осаждения. Из рис. 3.30, видно, что скорость изменения рН глицинатно-малонатного раствора значительна, особенно при рН более 7.

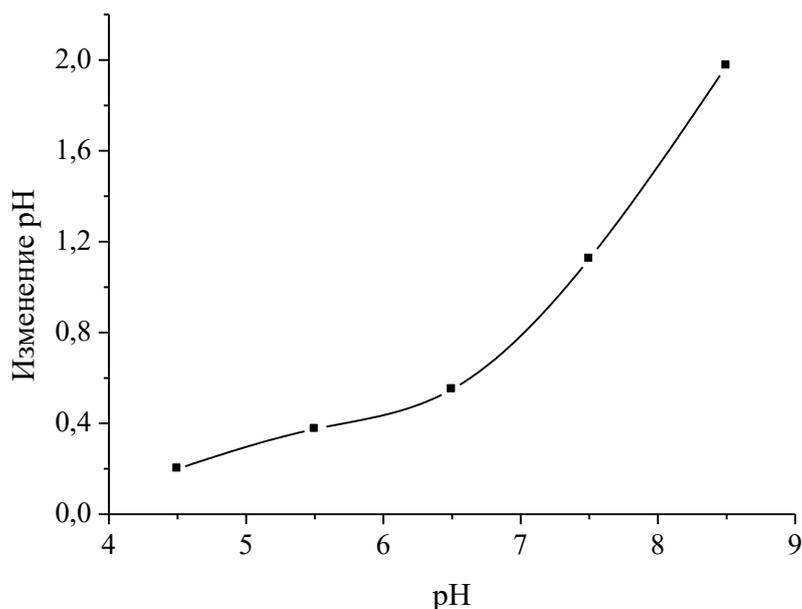


Рис. 3.30. Изменение рН раствора химического никелирования в ходе осаждения при температуре 80 °С. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,13, Pb^{2+} – 10^{-5} , Cu^{2+} – 0,0016. Плотность загрузки 0,8 $\text{дм}^2/\text{л}$, продолжительность 0,5 ч.

Выбор диапазона рН, оптимального для повышения скорости процесса, ставит вопрос о введении буферных добавок, способных поддерживать указанную кислотность в процессе осаждения. Как известно, буферной способностью в нейтральной и слабощелочной среде обладают добавки, константы диссоциации которых соответствуют условию: $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$. Этому условию для нейтрального раствора не соответствует ни одна из кислот, обычно совмещающих роли лигандов и буферов в растворах химического

никелирования. Перечень исследованных буферных добавок приведен в таблице 3.15 (данные по константам [462, 476]). Интересно отметить, что одной из возможных добавок является фосфористая кислота; накопление фосфитов в процессе осаждения должно способствовать стабилизации pH.

Таблица 3.15. Исследованные буферные добавки.

№	Буферная добавка	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	Интервал pH буферного действия
1	Аминоуксусная кислота	2,34	<u>9,77</u>			8,8–10,8
2	Тетраборат натрия	3,74	<u>7,7</u>			6,7–8,7
3	Дигидрофосфат/ гидрофосфат натрия	2,15	<u>7,21</u>	12,3		6,2–8,2
4	Пирофосфат натрия	0,91	2,10	<u>6,7</u>	9,32	5,7–7,7
5	Фосфит натрия	1,51	<u>6,79</u>			5,8–7,8

Результаты проведенных экспериментов с различными буферными добавками в глицинатно-малонатный раствор химического никелирования представлены на рис. 3.31.

При использовании буферной системы дигидрофосфат / гидрофосфат натрия скорость реакции остаётся на достаточно высоком уровне при приемлемом уровне изменения pH. Пирофосфатная буферная система эффективно работает по сохранению pH раствора, однако негативно влияет на скорость осаждения покрытия, по-видимому, вследствие образования прочных комплексов с никелем. На основании этих данных был сделан выбор в пользу буферной системы дигидрофосфат / гидрофосфат натрия. Следует отметить, что данная буферная система может быть получена добавлением в раствор химического никелирования фосфорной кислоты с последующим корректированием pH раствора.

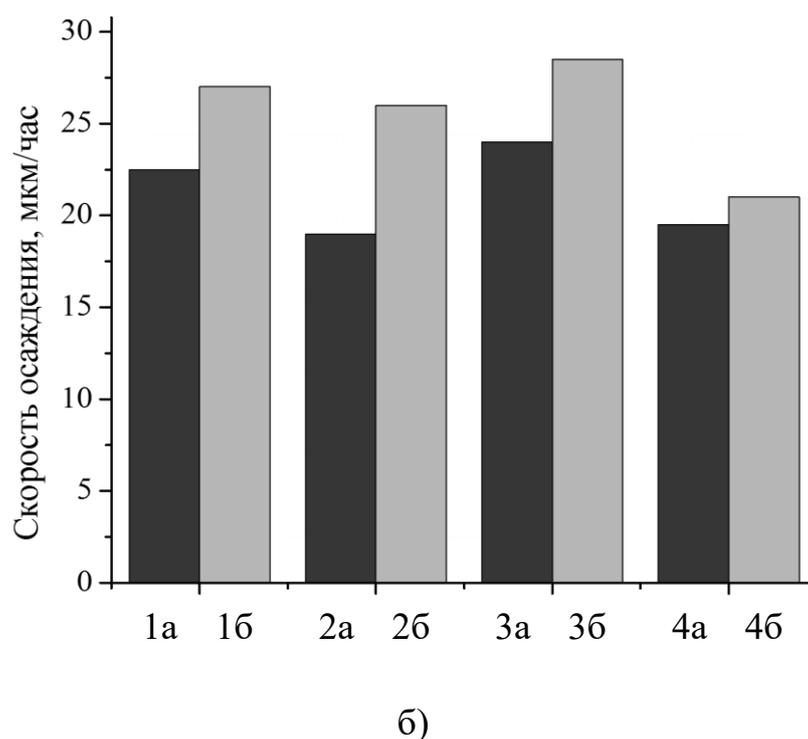
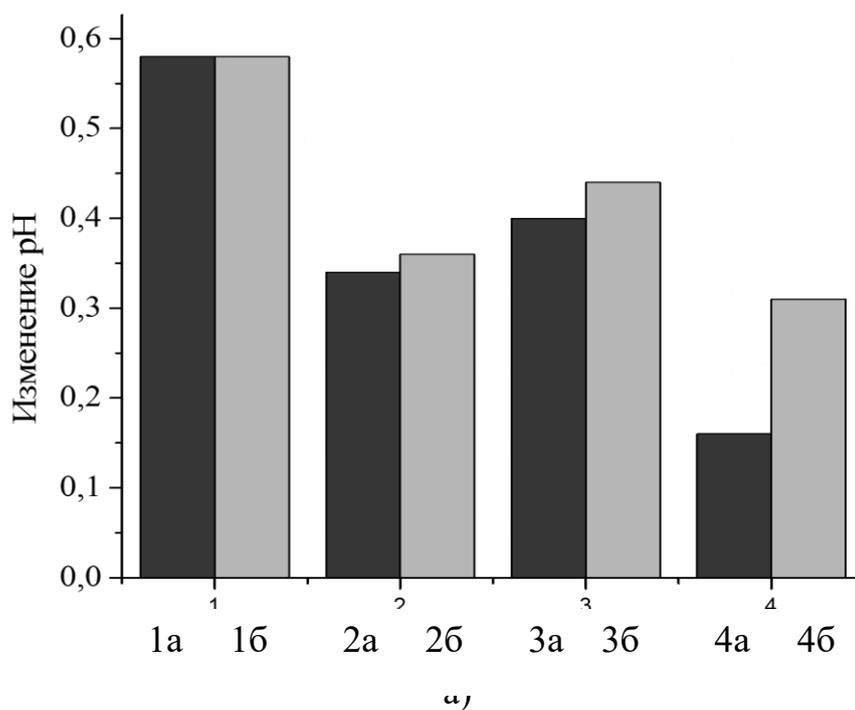


Рис. 3.31. Зависимость ΔpH (а) и скорости осаждения (б) от природы буферных добавок в раствор химического никелирования. 1 – базовый раствор, 2 – 0,1 М тетрабората натрия, 3 – 0,1 М гидрофосфата натрия и 0,1 М дигидрофосфата натрия, 4 – 0,1 М пирофосфата натрия. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, $H_2PO_2^-$ – 0,367, NH_2CH_2COOH – 0,39, $CH_2(COOH)_2$ – 0,18, Pb^{2+} – 0,01 (а) и + 0,0016 моль/л Cu^{2+} (б). Условия: рН 8, 80 °С, 0,5 ч, 0,8 дм²/л.

Кривые титрования раствора химического никелирования раствором соляной кислоты с концентрацией 2,26 моль/л, приведенные на рис. 3.32, подтверждают существенное повышение буферной ёмкости в диапазоне 5,5–7 при введении фосфатного буфера.

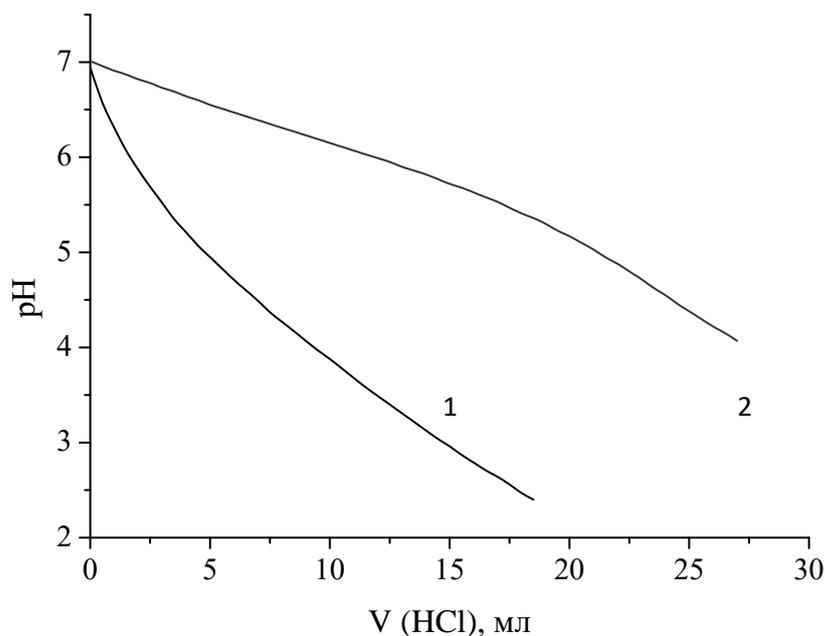


Рис. 3.32. Кривые титрования глицинатно-малонатных растворов химического никелирования раствором HCl: 1 – без фосфатного буфера, 2 – с добавкой 0,2 М фосфатного буфера.

Таким образом, глицинатно-малонатный раствор химического никелирования помимо комбинации стабилизаторов-активаторов – ацетата свинца и сульфата меди – должен содержать буферную добавку фосфорной кислоты, поддерживающую pH раствора в диапазоне 6,5-7,5, оптимальном для повышения скорости осаждения покрытий.

3.2.2. Оптимизация количественного состава раствора

Если при электроосаждении изменение концентраций никелевой соли, как правило, влияет только на диапазон допустимых плотностей тока, то при химическом осаждении изменение концентраций основных компонентов и их

соотношения между собой напрямую определяет достигаемую скорость осаждения покрытий и их состав.

Зависимости, иллюстрирующие влияние никеля и гипофосфита, похожи (рис. 3.33, 3.34); они имеют максимум, причём его положение и величина максимальной при данных условиях скорости зависят от концентрации обоих компонентов. При малых концентрациях одного из компонентов концентрация разряжающегося на каталитической поверхности интермедиата невелика, что даёт и небольшую скорость осаждения. Увеличение концентрации H_2PO_2^- и Ni^{2+} приводит к большему заполнению каталитической поверхности разряжающимся интермедиатом и росту скорости осаждения. Однако реакция начинает испытывать затруднения при увеличении концентрации обоих основных компонентов свыше 0,1 моль/л по Ni^{2+} и 0,3 моль/л по H_2PO_2^- , связанные, по-видимому, со сложностями в перестройке реагирующих интермедиатов, которые возникают при отводе продуктов и подводе новых порций реагентов в условиях значительного заполнения поверхности промежуточными образованиями. Возникающие затруднения приводят к замедлению разряда интермедиата и приводят при дальнейшем увеличении концентрации основных компонентов к некоторому снижению скорости. Можно предположить, что при осаждении происходит постоянное перемещение образующихся и разряжающихся интермедиатов по каталитической поверхности на свободные участки; кроме того, часть поверхности занимают адсорбированные ионы гипофосфита и молекулы воды, также способные к разряду с образованием фосфора и водорода. Такая непрерывная перестройка адсорбционного слоя на каталитической поверхности должна замедлять протекание основной реакции.

Максимальная скорость осаждения отмечена при соотношениях Ni^{2+} и H_2PO_2^- в интервале 0,25–0,5; чаще всего – при соотношении 0,33 (1:3). С учетом того, что для разряда иона Ni^{2+} требуются электроны от двух ионов H_2PO_2^- , повышенную затрату последнего можно объяснить тем, что наряду с

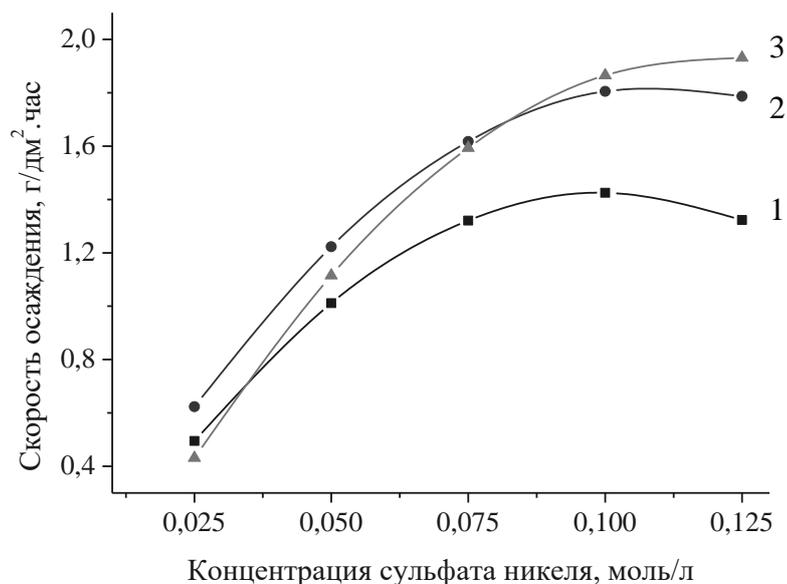


Рис. 3.33. Зависимость скорости осаждения покрытия от концентрации сульфата никеля при различных концентрациях гипофосфита натрия (моль/л): 1 – 0,189; 2 – 0,283; 3 – 0,377. Состав раствора (моль/л): глицин – 0,133, малоновая кислота – 0,15, Cu²⁺ – 0,0016, Pb²⁺ – 3·10⁻⁶. Температура 90 °С, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 ч.

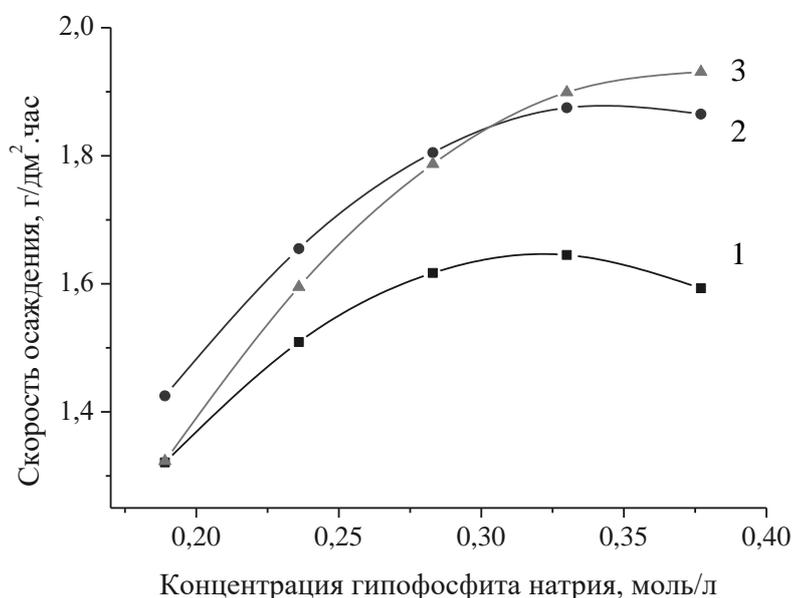


Рис. 3.34. Зависимость скорости осаждения покрытия от концентрации гипофосфита натрия при различных концентрациях сульфата никеля (моль/л): 1 – 0,075; 2 – 0,1; 3 – 0,125. Состав раствора и условия осаждения – см. рис. 3.33.

основным интермедиатом на каталитической поверхности адсорбируются свободные H_2PO_2^- -ионы или интермедиаты, не содержащие в своем составе Ni^{2+} , которые определяют восстановление фосфора и водорода. На это указывает и повышенное содержание фосфора в покрытиях, полученных при больших концентрациях Ni^{2+} и H_2PO_2^- в растворе (рис. 3.35, 3.36).

При этом рост концентрации гипофосфита натрия в растворе вызывает линейное увеличение содержания фосфора в покрытии, тем более интенсивное, чем больше концентрация никеля (рис. 3.35).

Как уже отмечалось, в более кислых растворах формируются покрытия, обогащённые фосфором. Тенденция к снижению содержания фосфора при приближении к нейтральным растворам особенно чётко проявляется при повышении концентрации сульфата никеля и уменьшении концентрации гипофосфита (рис. 3.36). По-видимому, в обеднённых по никелю растворах гипофосфит расходуется в большей степени на восстановление фосфора и водорода, тогда как при больших концентрациях сульфата никеля выделяются в большей степени никель и водород.

Влияние концентрации аминокислотной кислоты на скорость осаждения невелико, причем в слабокислой среде с ростом концентрации глицина скорость осаждения несколько падает, а в нейтральной и щелочной – возрастает (рис.3.37). На включение фосфора в покрытие изменение содержания глицина оказывает незначительное влияние; оно проявляется только при избытке никеля и в более кислых растворах, способствуя накоплению фосфора в покрытии.

Увеличение концентрации малоновой кислоты при постоянном содержании в растворе глицина приводит к некоторому росту скорости осаждения, однако он в основном проявляется при концентрациях 0,12–0,24 моль/л (рис. 3.38), поэтому увеличение концентрации малоновой кислоты выше этого интервала экономически невыгодно. На включение фосфора в покрытие содержание малоновой кислоты практически не влияет.

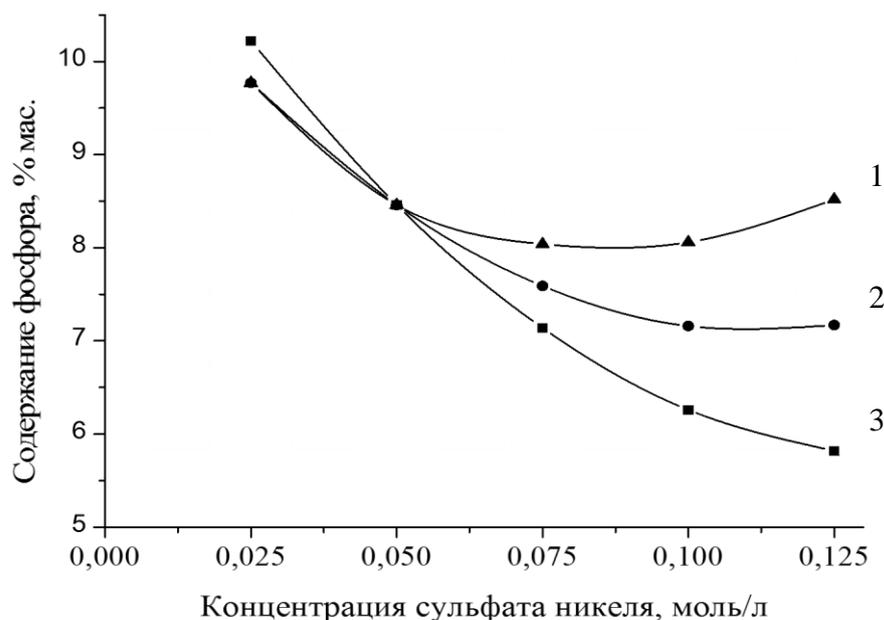


Рис. 3.35. Зависимость содержания фосфора в покрытии от концентрации сульфата никеля при различных концентрация гипофосфита натрия (моль/л): 1 – 0,283, 2 – 0,33, 3 – 0,377. Состав раствора (моль/л): глицин – 0,133, малоновая кислота – 0,15, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. 90 °С, 2,56 дм²/л, 1 ч.

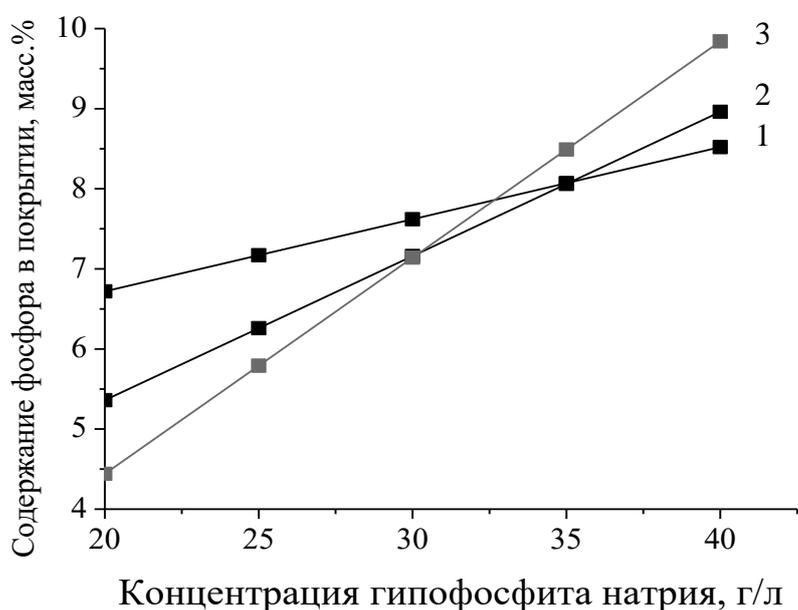


Рис. 3.36. Зависимость содержания фосфора в покрытии от концентрации гипофосфита натрия в растворе при различных концентрациях сульфата никеля (моль/л): 1 – 0,075; 2 – 0,1; 3 – 0,125. Состав раствора и условия – см. рис.3.35.

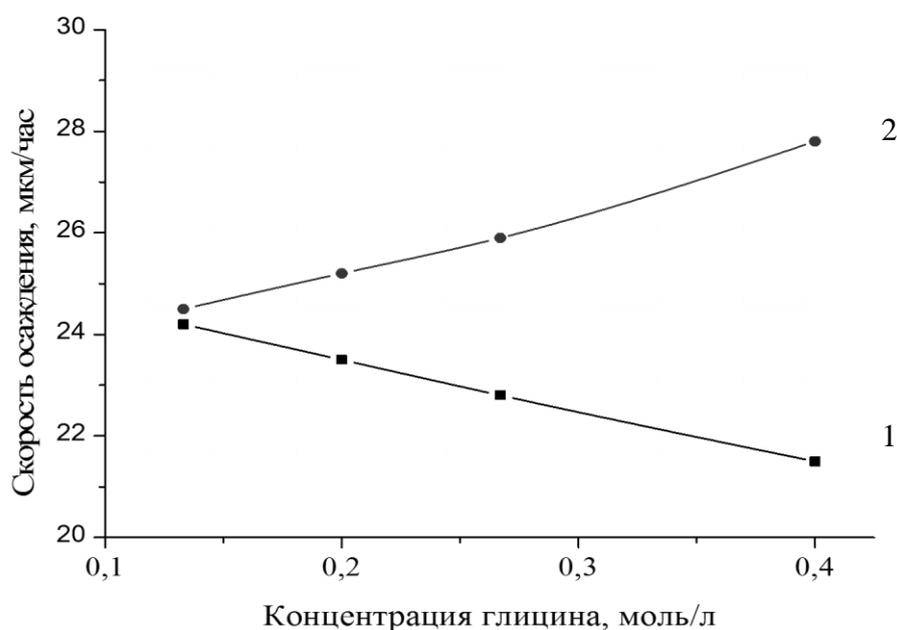


Рис. 3.37. Влияние глицина на скорость осаждения: 1 – при pH 6, 2 – при pH 7. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, малононовая кислота – 0,15, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 2,56 $\text{дм}^2/\text{л}$, продолжительность обработки 1 ч.

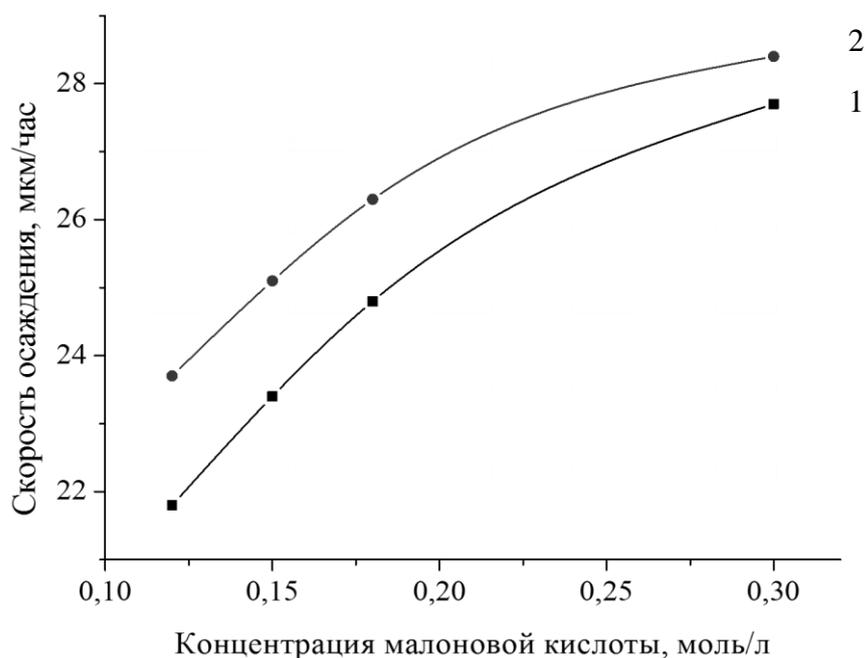


Рис. 3.38. Влияние концентрации малононовой кислоты на скорость осаждения покрытия: 1 – при pH 6, 2 – при pH 7. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,2, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 2,56 $\text{дм}^2/\text{л}$, продолжительность обработки 1 ч.

Наибольшее влияние на содержание меди в покрытии оказывает концентрация её соли в растворе: оно линейно возрастает при увеличении концентрации медной соли, причем тем более интенсивно, чем меньше содержание никелевого комплекса (рис. 3.39). Влияние на содержание меди в покрытии концентрации гипофосфита и pH незначительно.

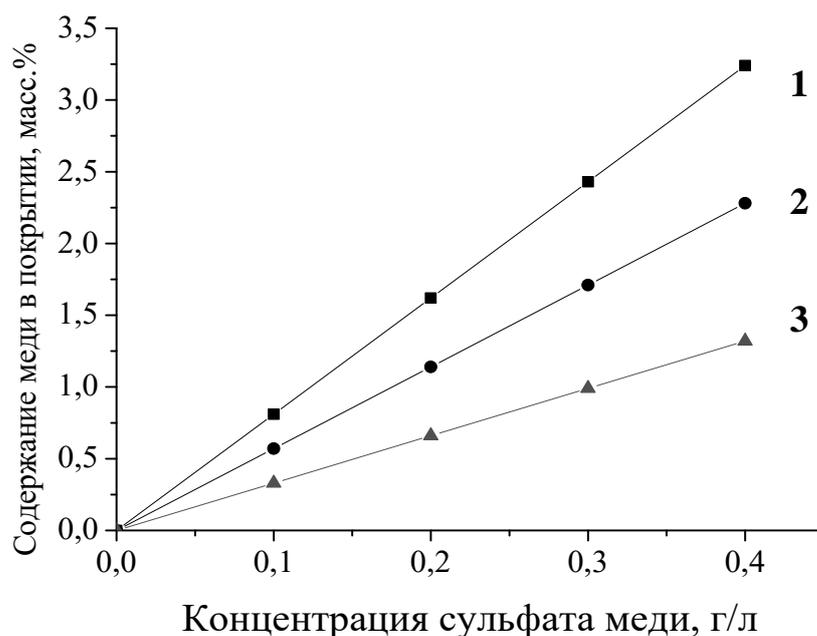


Рис. 3.39. Зависимость содержания меди в покрытии от концентрации сульфата меди в растворе при различных концентрациях сульфата никеля (моль/л): 1 – 0,025; 2 – 0,1; 3 – 0,125. Состав раствора (моль/л): глицин – 0,133, малоновая кислота – 0,15, H_2PO_2^- – 0,367, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 ч.

Интересно отметить, что в слабокислой и нейтральной средах изменение концентрации ионов меди в растворе практически не влияет на включение фосфора в покрытие.

Для определения оптимального соотношения основных компонентов были проведены эксперименты по одновременному варьированию концентраций и pH с использованием математического планирования

эксперимента (ортогональных центральных композиционных планов второго порядка для пяти переменных). В качестве независимых переменных были использованы: X_1 – содержание комплекса никеля с малоновой кислотой в молярном соотношении 1:1,5; X_2 – содержание глицина; X_3 – содержание гипофосфита натрия; X_4 – содержание ионов меди; X_5 – pH раствора. Переменные в уравнениях варьировались с использованием центральных композиционных планов в виде безразмерных величин в диапазоне от -2 до +2. Соответствующие реальные параметры компонентов уравнений приведены в таблице 2.1.

Концентрация соли никеля и малоновой кислоты изменялись одновременно при поддержании молярного соотношения компонентов 1:1,5 с тем, чтобы избежать разупрочнения комплексов при недостатке лиганда. Концентрация фосфорной кислоты и нитрата свинца в растворе не были включены в состав независимых переменных ввиду того, что предварительные испытания показали незначительное влияние их концентрации на скорость осаждения покрытия; они составляли соответственно 20 г/л и 3 мг/л. Условия осаждения также поддерживались постоянными: температура 90 °С, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 ч.

Во всех проведенных экспериментах раствор для осаждения покрытий Ni–Cu–P оставался стабильным во время осаждения и после завершения процесса. Разброс данных по параллельным образцам не превышал 3%.

После обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии, связывающее скорость осаждения покрытия с переменными матрицы планирования (составом раствора для осаждения сплава):

$$\text{Скорость осаждения [г/дм}^2\cdot\text{ч]} = 1,617 + 0,291X_1 - 0,049X_2 + 0,068X_3 + 0,046X_5 - 0,103X_1^2 - 0,040X_3^2 - 0,018X_5^2 + 0,042X_1X_3 + 0,018X_2X_5 + 0,017X_4X_5 - 0,026X_1X_2X_4 + 0,023X_2X_3X_4 + 0,015X_2X_3X_5.$$

Уравнение адекватно эксперименту ($F_{\text{расч}} = 3,12 < F_{\text{табл}} = 3,3$).

Кроме того, были получены адекватные эксперименту уравнения

регрессии, описывающие влияние независимых переменных на включение в покрытие фосфора и меди:

$$\omega(\text{P, \%}) = 8,85 + 0,71X_1 + 0,30X_2 - 0,11X_4 - 1,18X_1^2 - 0,16X_1X_2 + 0,15X_1X_3 - 0,15X_2X_3.$$

$$\omega(\text{Cu, \%}) = 1,50 - 0,19X_1 - 0,17X_2 - 0,43X_3 - 0,03X_4 + 0,05X_1^2 - 0,13X_3^2 + 0,03X_1X_2 + 0,06X_1X_3 + 0,03X_3X_4.$$

Используя уравнение регрессии для скорости осаждения покрытия, можно провести оптимизацию количественного состава раствора. По высказанным выше соображениям принимаем $X_2=0$, а $X_4=+2$. По остальным переменным уравнение регрессии имеет максимумы. Их положение можно определить дифференцированием уравнения регрессии по переменным X_1 , X_3 и X_5 . Проведя дифференцирование, получаем для точки экстремума:

$$dV/dX_1 = 0,291 - 0,206X_1 + 0,042X_3 = 0$$

$$dV/dX_3 = 0,068 - 0,080X_3 + 0,042X_1 = 0$$

$$dV/dX_5 = 0,080 - 0,036X_5 = 0$$

Из последнего уравнения находим $X_5 = +2,22$. Поскольку это значение лежит за пределами исследованного интервала, принимаем для оптимума значение $X_5=+2$.

Решая систему уравнений для X_1 и X_3 , находим, что в оптимуме $X_1 = +1,78$ и $X_3 = +1,78$. Эти значения условных параметров соответствуют концентрациям 0,12 моль/л сульфата никеля и 0,367 моль/л гипофосфита натрия. Оптимальное молярное соотношение гипофосфита к никелю, позволяющее достичь наибольшей скорости осаждения, найдено как 3,06. Следует отметить, что положение максимума не зависит от рН слабокислого (или нейтрального) глицинатно-малонатного раствора, но величина достигаемой скорости осаждения зависит и возрастает по мере приближения к нейтральной среде.

Таким образом, получаем состав раствора, обеспечивающий осаждение покрытий с максимальной скоростью (таблица 3.16).

Таблица 3.16. Оптимальный состав раствора для получения покрытий сплавом Ni-P-Cu (0,4-1,7% Cu) (данные по скорости и составу приведены для температуры 90 °С, плотности загрузки 2,56 дм²/л и продолжительности осаждения 45 мин).

Компонент раствора	Концентрация		рН	Расчетная скорость осаждения		Расчетное содержание в покрытии, масс.%	
	моль/л	г/л		г/дм ² .ч	мкм/ч	P	Cu
Сульфат никеля, гептагидрат	0,12	33,6	6,8–7,5	2,024	25,3	8,23	1,66
Малоновая кислота	0,18	18,7					
Аминоуксусная кислота	0,133	10					
Фосфорная кислота	0,2	19,6					
Гипофосфит натрия, моногидрат	0,367	38,9					
Сульфат меди, пентагидрат	0,0016	0,4					
Нитрат свинца	9·10 ⁻⁶	0,003					

На рис. 3.40 представлена зависимость скорости осаждения покрытия от концентраций сульфата никеля и гипофосфита натрия при содержании остальных компонентов, обеспечивающем максимальный привес покрытия. В области, близкой к максимуму, изменение концентраций основных компонентов незначительно влияет на скорость осаждения; так, при концентрации гипофосфита 34 г/л рост содержания сульфата никеля с 28 до 42 г/л вызывает незначительное увеличение скорости с 1,98 до 2,02 г/дм².ч. Таким образом, отклонение от концентраций основных компонентов раствора, соответствующих максимуму скорости осаждения, не вызывает существенного изменения скорости осаждения. Более существенным фактором является необходимость поддержания оптимального соотношения между

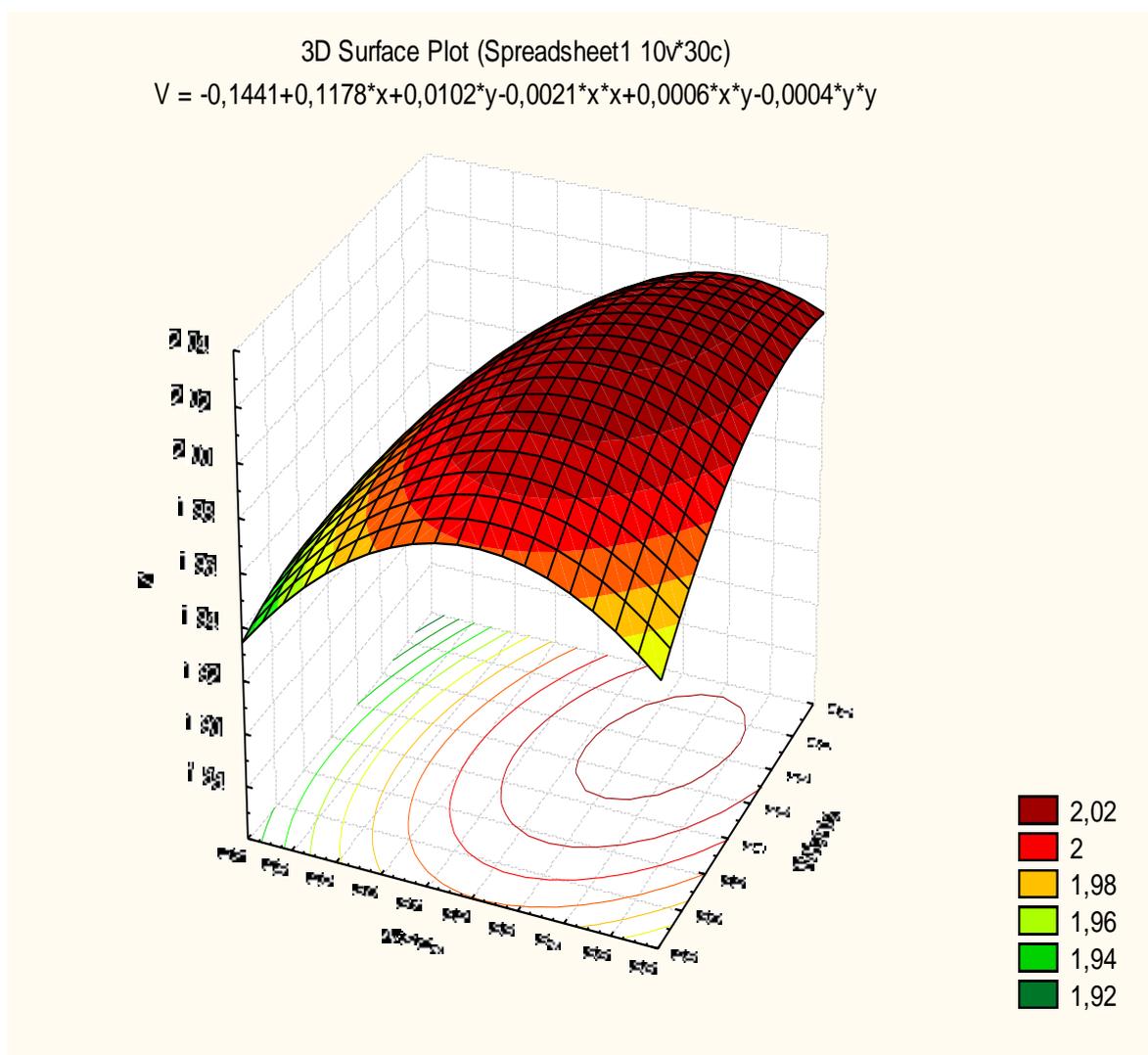


Рис. 3.40. Зависимость скорости осаждения покрытия от содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия. Состав раствора (г/л): малоновая кислота – 18,7, глицин – 10, фосфорная кислота – 15, сульфат меди (пятиводный) – 0,4, нитрат свинца – 0,003. Температура 90 °С, плотность загрузки 2,56 дм²/л, продолжительность обработки 1 ч.

концентрациями сульфата никеля и гипофосфита натрия; оно близко к 0,33 (1:3).

Экспериментальная проверка раствора оптимального состава дала скорость осаждения 2,04 г/дм².ч; содержание в покрытии фосфора составило 8,31 мас.%, а меди 1,58 мас.% (табл. 3.16).

Таким образом, можно считать предсказательную способность полученных уравнений регрессии в отношении скорости осаждения и состава никель-медь-фосфорных покрытий удовлетворительной. Полученные из раствора оптимального состава химические покрытия на стальной основе имели блестящий вид и хорошую адгезию к подложке.

Необходимо отметить, что несмотря на высокую скорость осаждения во всех проведенных опытах раствор для нанесения покрытий сплавом никель-медь-фосфор оставался стабильным; не было замечено признаков осаждения металла на стенках реакционного сосуда и в объёме электролита. Более того, после кипячения раствора в течение 10 минут раствор остается стабильным, прозрачным и работоспособным.

3.3. Производительность процесса химического никелирования

Основным показателем эффективности процесса химического никелирования обычно считается скорость осаждения. Однако, в отличие от большинства процессов электроосаждения, эта величина не остаётся постоянной в процессе автокаталитического нанесения покрытия и зависит от состава раствора и условий проведения процесса; поскольку в процессе осаждения происходит расходование основных компонентов, состав раствора постоянно меняется и, следовательно, не остаётся постоянной и скорость осаждения. Сравнить разные растворы по скорости осаждения возможно только при полном соответствии всех влияющих на неё факторов (продолжительности обработки, плотности загрузки, температуры), но и подобная оценка также будет неполноценной ввиду того, что разные растворы в различной степени чувствительны к изменению этих факторов.

Важным показателем процесса осаждения может служить *производительность процесса*, т.е. произведение толщины (или массы) получаемых покрытий на площадь покрываемой поверхности изделий, отнесённое к объёму использованного раствора и продолжительности

обработки. Производительность показывает, какой объём (или массу) покрытия можно получить из определённого объема раствора химического никелирования за определённое время обработки, т.е. характеризует возможности одноразовой загрузки электролита. С учётом обычно используемых на практике размерностей производительность может измеряться в $\text{мкм}\cdot\text{м}^2/\text{л}\cdot\text{ч}$ (с учётом средней плотности покрытия можно использовать размерность $\text{г}/\text{л}\cdot\text{ч}$; $1 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2/\text{л}\cdot\text{ч} \sim 8 \text{ г}/\text{л}\cdot\text{ч}$).

Определение оптимальной плотности загрузки является хорошей возможностью для повышения эффективности процесса химического никелирования без дополнительных затрат. Обычно в литературе рекомендуется использовать плотность загрузки $1\text{--}2 \text{ дм}^2/\text{л}$, однако эта рекомендация не подтверждена экспериментальными данными.

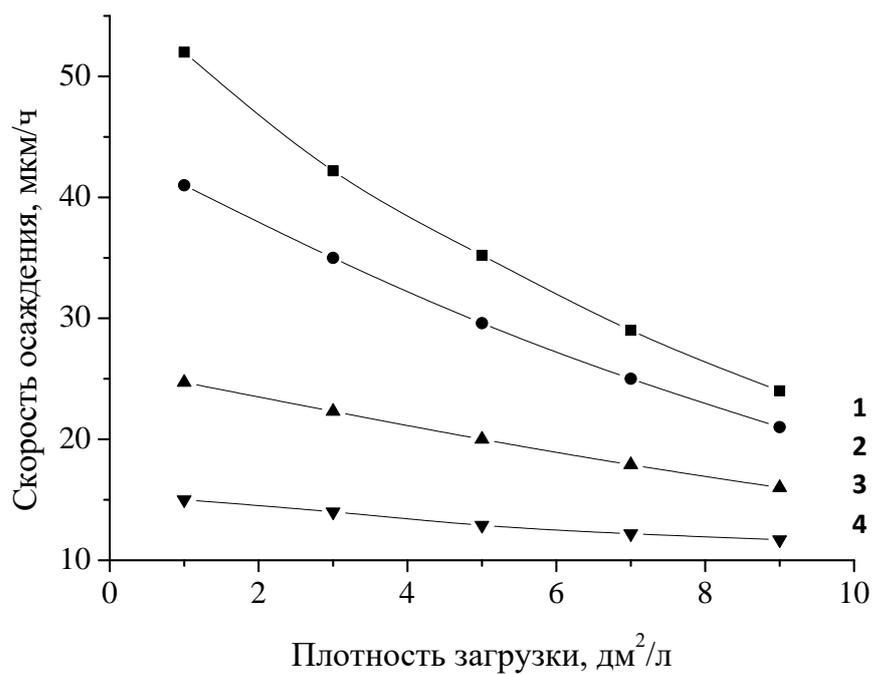
Как показывает табл. 3.17 и рис. 3.41а, скорость осаждения покрытия снижается при увеличении плотности загрузки; при температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость уменьшается практически вдвое при росте плотности загрузки с 1 до $9 \text{ дм}^2/\text{л}$. Однако возможность увеличения единовременной загрузки деталей компенсирует падение скорости осаждения и приводит к повышению производительности процесса (рис. 3.41б). В тех же условиях ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) при увеличении плотности загрузки с 1 до $9 \text{ дм}^2/\text{л}$ производительность возрастает в 4,5 раза.

При этом роль плотности загрузки так высока, что даже при снижении температуры до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ можно получать производительность выше, чем при температуре $95 \text{ }^\circ\text{C}$ и обычно рекомендуемой плотности загрузки. Таким образом, появляется возможность снижения энергозатрат на нагрев раствора без потери эффективности процесса.

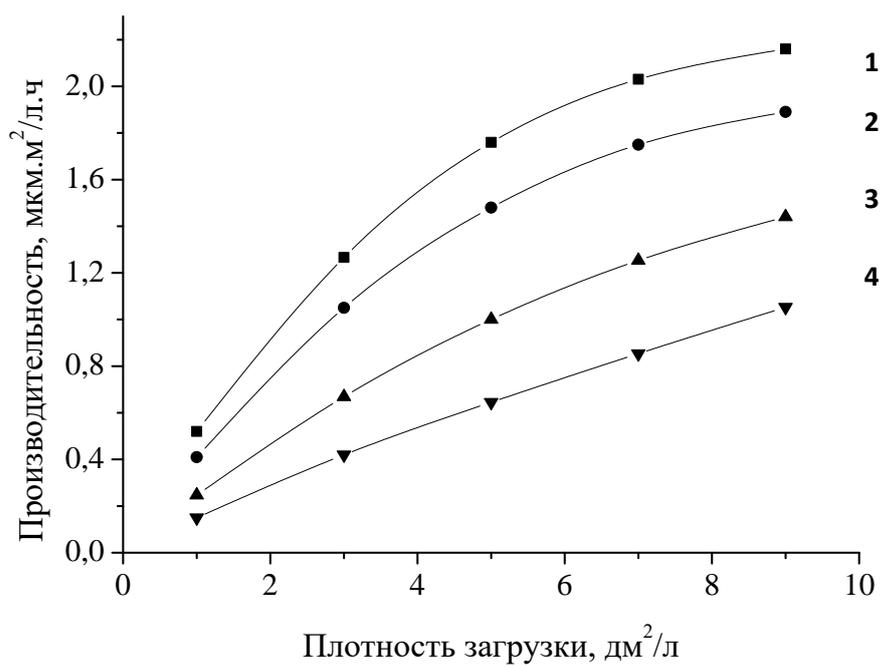
Следует заметить, что содержание фосфора и меди в покрытии при увеличении плотности загрузки в указанном интервале меняется незначительно; так, в растворе оптимального состава при температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности 45 мин рост плотности загрузки с 1 до $5 \text{ дм}^2/\text{л}$ увеличивает

Таблица 3.17. Производительность глицинатного раствора химического никелирования (Состав раствора, моль/л: Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,2, малоновая кислота – 0,18, фосфорная кислота – 0,2, Cu^{2+} – 0,0012, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$, рН 7, продолжительность обработки 0,5 ч).

Температура, °С	Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	Скорость осаждения, $\text{мкм}/\text{ч}$	Производительность, $\text{мкм} \cdot \text{м}^2/\text{л} \cdot \text{ч}$
95	1	52,0	0,520
	3	42,1	1,262
	5	34,3	1,714
	7	28,0	1,959
	9	22,7	2,043
90	1	41,0	0,410
	3	34,1	1,024
	5	28,7	1,436
	7	24,3	1,699
	9	20,3	1,826
85	1	32,4	0,324
	3	27,7	0,830
	5	24,0	1,200
	7	20,9	1,462
	9	18,0	1,623
80	1	25,1	0,251
	3	22,3	0,670
	5	20,0	0,998
	7	17,9	1,254
	9	16,0	1,443
75	1	19,4	0,194
	3	17,9	0,537
	5	16,4	0,822
	7	15,3	1,070
	9	14,2	1,280
70	1	15,2	0,152
	3	14,4	0,432
	5	13,6	0,679
	7	13,1	0,916
	9	12,6	1,132



а)



б)

Рис.3.41. Влияние плотности загрузки на скорость осаждения (а) и производительность процесса (б) при температуре: 1 – 95 °С, 2 – 90 °С, 3 – 80 °С, 4 – 70 °С. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,2, малоновая кислота – 0,18, H_3PO_4 – 0,2, Cu^{2+} – 0,0012, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$, pH 7, продолжительность обработки 0,5 ч.

содержание фосфора с 8,7 до 9,3 мас.% и снижает содержание меди с 1,7 до 1,4 мас.%, поэтому получаемые в условиях высоких единовременных загрузок покрытия по составу, внешнему виду и соответственно свойствам не отличаются от покрытий, получаемых в условиях традиционно используемых плотностей загрузки.

Подобное положительное влияние плотности загрузки на производительность процесса химического никелирования проявляется в глицинатных растворах различного количественного состава, при различных температурах и рН, как свидетельствуют табл. 3.18, рис. 3.42 и рис. 3.43.

Таблица 3.18. Производительность глицинатного раствора химического никелирования (Состав раствора, моль/л: Ni^{2+} – 0,07, H_2PO_2^- – 0,3, глицин – 0,2, малоновая кислота – 0,12, Cu^{2+} – 0,0012, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$, рН 5,2, продолжительность обработки 0,5 ч).

Температура, °С	Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	Скорость осаждения, $\text{мкм}/\text{ч}$	Производительность, $\text{мкм} \cdot \text{м}^2/\text{л} \cdot \text{ч}$
93	1,1	34,7	0,382
	3,3	24,6	0,812
	6,3	16,6	1,046
89	1,1	27,8	0,306
	3,3	21,5	0,710
	6,3	15,1	0,951
85	1,1	22,0	0,242
	3,3	16,0	0,528
	6,3	12,8	0,806

Зависимость производительности от плотности загрузки имеет тенденцию к образованию максимума. Она слабо проявляется при пониженных температурах, но при увеличении температуры максимум проявляется более

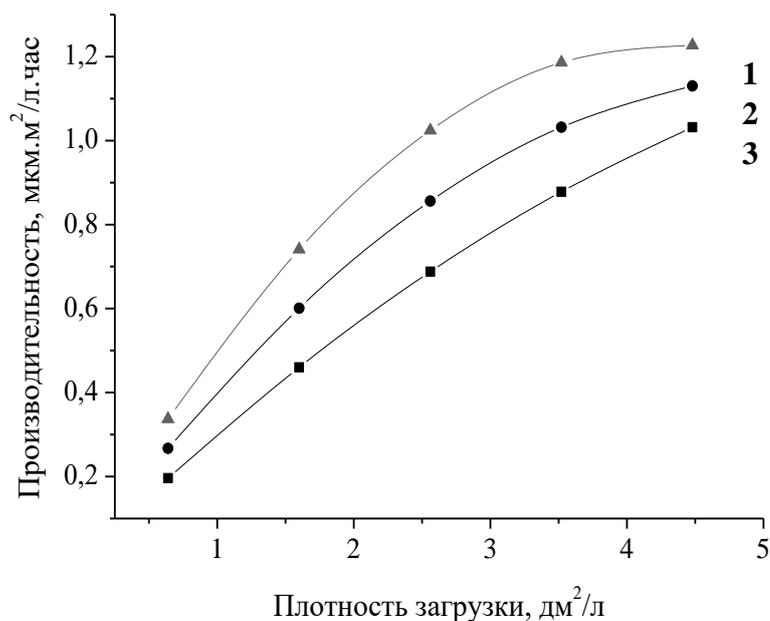


Рис. 3.42. Влияние плотности загрузки на производительность раствора химического никелирования: 1 – при температуре 96 °С, 2 – при температуре 90 °С, 3 – при температуре 84 °С. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,2, малоновая кислота – 0,18, Cu^{2+} – 0,0012, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$, pH 6,6, продолжительность обработки 0,5 ч.

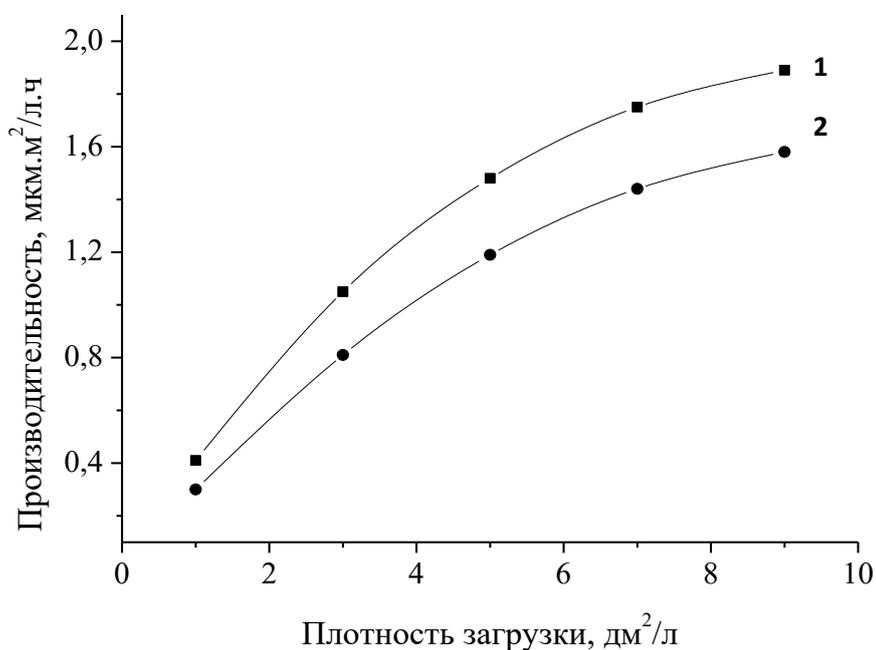


Рис. 3.43. Зависимость производительности процесса химического никелирования от плотности загрузки при продолжительности обработки: 1 – 0,5 ч, 2 – 1 ч. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,133, малоновая кислота – 0,18, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$, pH 6,6, 90 °С.

чётко и начинает смещаться в сторону меньших плотностей загрузки. Очевидно, что причиной этого является повышенный расход основных компонентов, который приводит к снижению их концентрации и возможности интенсивного извлечения металла из раствора. Этот вывод подтверждается и рис. 3.43, показывающим влияние продолжительности осаждения на производительность. При более длительной выдержке истощение раствора по основным компонентам происходит в большей степени, поэтому не удастся сохранить прежнюю интенсивность извлечения металла. Значение оптимальной плотности загрузки, обеспечивающей максимальную производительность процесса, понижается. Особенно резко падает во времени производительность при интенсивной выработке основных компонентов, т.е. при увеличении продолжительности обработки (рис. 3.43) и повышенной температуре (рис. 3.41 и 3.42). Чем интенсивнее протекает извлечение металла из раствора, т.е. чем выше температура и продолжительность обработки, тем меньше допустимая плотность загрузки, обеспечивающая наибольшую производительность процесса химического никелирования. Однако во всех случаях она оказывается существенно выше, чем традиционные 1–2 дм²/л.

Возможность существенного повышения единовременной загрузки ванны химического никелирования позволяет компенсировать разницу в скоростях осаждения гальванических и химических никелевых покрытий.

Наиболее скоростные растворы химического никелирования имеют скорость 30–50 мкм/ч, тогда как блестящее гальваническое никелирование позволяет осаждать 1 мкм покрытия в минуту. Однако гальваническое никелирование деталей даже простой конфигурации возможно при плотности загрузки не более 0,3–0,5 дм²/л, а при нанесении покрытия на более сложные формы плотность загрузки не превысит 0,05–0,1 дм²/л, что соответствует производительности 0,06–0,30 мкм·м²/л·ч, тогда как для химического процесса рабочая плотность загрузки может составить 5–10 дм²/л. Поэтому производительность процесса химического никелирования, т.е. произведение

толщины осажденного слоя на площадь покрываемой поверхности, отнесенное к единице времени и объему раствора, значительно выше, чем производительность гальванического никелирования (см. табл. 3.17 и 3.18 и рис. 3.44).

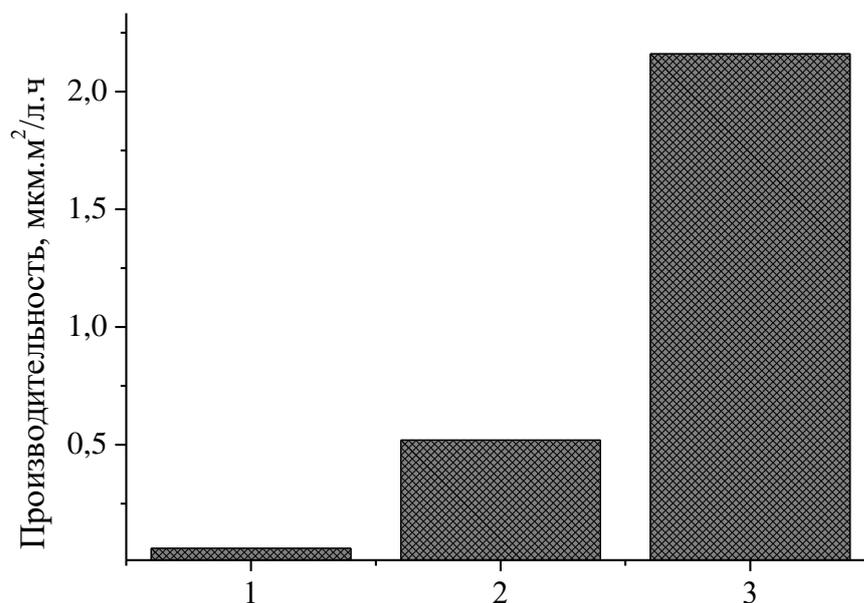


Рис. 3.44. Производительность процесса нанесения покрытий на детали сложной конфигурации: 1 – блестящее гальваническое никелирование, 2 – химическое никелирование при плотности загрузки 1 дм²/л (температура 95 °С, разработанный раствор), 3 - химическое никелирование при плотности загрузки 9 дм²/л (температура 95 °С, разработанный раствор).

Таким образом, при нанесении химических покрытий на детали сложной конфигурации можно достичь производительности химического осаждения в 4–20 раз большей, чем гальванического никелирования.

Необходимость поддержания высоких концентраций основных компонентов при длительном использовании раствора для автокаталитического осаждения покрытий становится весьма актуальной. Речь идет не просто о сохранении работоспособности раствора, а о степени эффективности его использования. Поэтому корректирование состава раствора является важнейшей частью технологии химического никелирования и должно

осуществляться как можно более часто, в идеале – непрерывно; этот вопрос будет рассмотрен в главе 4.

Поскольку при снижении температуры максимум на кривой зависимости производительности от плотности загрузки выходит далеко за пределы 1–9 дм²/л, можно ожидать, что проведение процесса при пониженных температурах вплоть до комнатных можно проводить с высокой эффективностью при очень высоких плотностях загрузки. Возможности растворов, работающих при пониженных температурах, будут рассмотрены в главе 5.

Выводы

1. Экспериментально показано, что стабильность раствора при длительном использовании может быть обеспечена введением лигандов, образующих прочные комплексы с никелем, и выбором эффективных стабилизаторов процесса, пресекающих развитие объёмной реакции; в качестве лигандов предпочтителен глицин, в качестве стабилизаторов процесса – ионы меди и свинца.

2. Для сочетания стабильности раствора и высокой скорости осаждения покрытий выдвинута и экспериментально обоснована на примере глицинатно-малонатного раствора концепция билигандного раствора химического никелирования, предполагающая одновременное введение лиганда, образующего прочный комплекс с никелем, который обеспечивает предотвращение побочной объёмной реакции и сохраняет стабильность раствора, и дополнительного лиганда, образующего в условиях подкисления приэлектродного слоя менее прочный и склонный к разряду комплекс, что способствует повышению скорости осаждения покрытия.

3. Сравнительными испытаниями различных по химической природе стабилизаторов найдена высокоэффективная бифункциональная добавка в растворы для автокаталитического осаждения Ni–P покрытий, представляющая собой композицию ионов свинца и меди, которая обеспечивает одновременно

стабильность раствора в отношении объёмной реакции и активирующее действие в отношении основной реакции осаждения покрытий.

4. Показано, что скорость осаждения химических никель-фосфорных покрытий увеличивается с ростом pH глицинатного раствора и достигает наибольших величин при pH 6,5–7,5; для поддержания оптимального значения pH в указанном диапазоне можно использовать фосфатный буфер; при pH 6,5–7,5 покрытия имеют стабильный состав, включая 0,7–2 мас.% меди и 6–8 мас.% фосфора.

6. Оптимизацией количественного состава раствора с применением математических методов планирования эксперимента выбран состав раствора, обеспечивающий повышенную скорость осаждения при сохранении стабильности раствора при длительной эксплуатации и в условиях интенсивного извлечения никеля.

7. Экспериментально показано, что при увеличении единовременной загрузки деталей в раствор химического никелирования снижение скорости осаждения незначительно по сравнению с объёмом (массой) получаемого покрытия, что позволяет в несколько раз увеличить производительность процесса без дополнительных затрат; интенсивное извлечение никеля из раствора при плотности загрузки 5–9 дм²/л даже при более низких температурах (70–80 °С) обеспечивает повышенную в 2–4 раза производительность процесса по сравнению с традиционно используемыми плотностями загрузки 1–2 дм²/л при температуре 90–95 °С.

8. Показано, что увеличение единовременной загрузки раствора химического никелирования позволяет достичь производительности химического никелирования сложнопрофилированных деталей в 4–20 раз большей, чем при использовании гальванического никелирования, без ущерба для качества покрытий.

ГЛАВА 4.

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ НИКЕЛИРОВАНИИ

Постановка задачи

Повышение скорости осаждения химического покрытия приводит к интенсивному расходованию основных компонентов раствора, поэтому в процессе никелирования происходит уменьшение скорости нанесения покрытия вплоть до величин, при которых эксплуатация раствора становится нерентабельной. Отработанный раствор сливается в сточные воды, что повышает расход химикатов на процесс химического никелирования и утилизацию стоков. В то же время пополнение запаса основных компонентов раствора периодической или непрерывной корректировкой его состава позволяет поддерживать высокую скорость осаждения, продлить срок его эксплуатации, повысить эффективность использования раствора и снизить расход реактивов на процесс химического никелирования. Поэтому сохранение первоначального оптимального состава раствора с помощью рациональных методов корректировки является неотъемлемой частью технологии химического осаждения. Представляется необходимым изучить расходование компонентов раствора в процессе осаждения покрытий и осуществить выбор наиболее эффективных методик корректирования.

4.1. Изменение состава раствора в процессе осаждения

В процессе длительного осаждения покрытия происходит значительное изменение состава раствора, что сказывается и на составе покрытия, и на скорости его осаждения. Как видно из рис. 4.1, скорость осаждения в начальный период (10–15 мин) нарастает по мере зарастивания поверхности формирующимся покрытием, затем сохраняется на стационарном уровне и после 40–50 мин осаждения начинает падать. Эта закономерность наблюдается как в условиях интенсивного извлечения никеля (повышенные температура, pH, плотность загрузки), так и в более щадящих условиях.

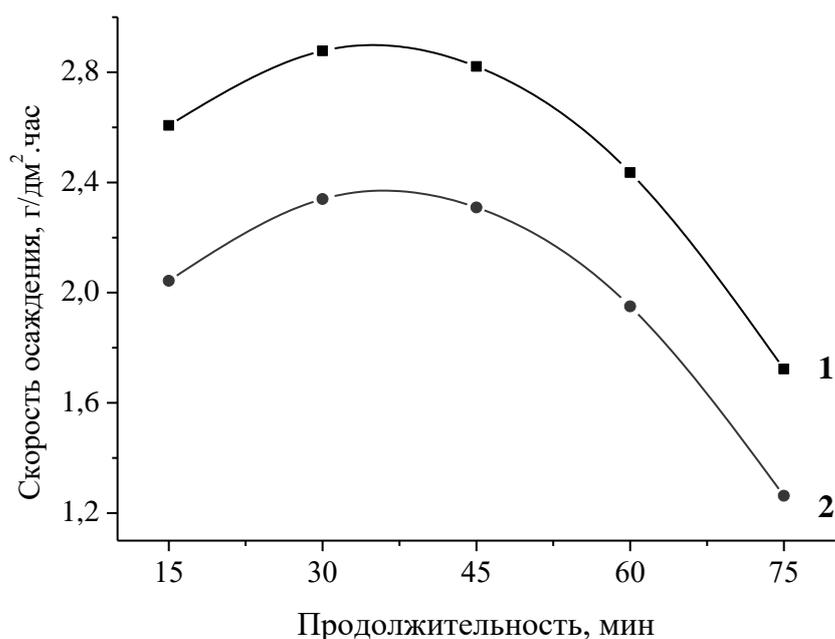


Рис. 4.1. Влияние продолжительности осаждения на скорость осаждения покрытий: 1 – при 90 °С, рН 7, 2,56 дм²/л, 2 – при 84 °С, рН 6,2, 0,64 дм²/л. Состав раствора (моль/л): Ni²⁺ – 0,12, H₂PO₂⁻ – 0,367, NH₂CH₂COOH – 0,2, CH₂(COOH)₂ – 0,18, Cu²⁺ – 0,0012, Pb²⁺ – 3·10⁻⁶.

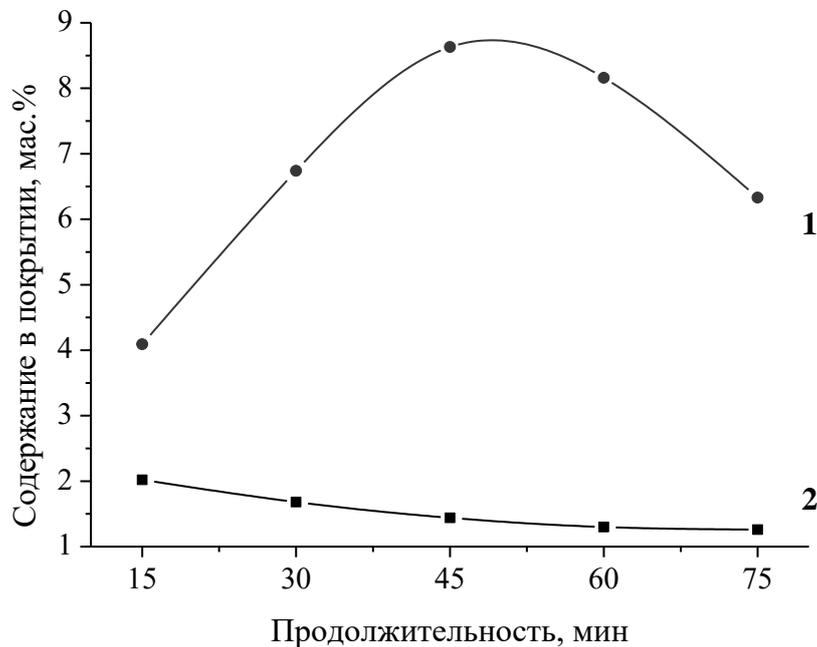


Рис. 4.2. Влияние продолжительности осаждения на содержание в покрытии фосфора (1) и меди (2). Состав раствора (моль/л): Ni²⁺ – 0,12, H₂PO₂⁻ – 0,367, NH₂CH₂COOH – 0,2, CH₂(COOH)₂ – 0,18, Cu²⁺ – 0,0012, Pb²⁺ – 3·10⁻⁶. Условия: рН 7, 90 °С, 2,56 дм²/л.

Покрытие, формирующееся в начальный период, содержит пониженное количество фосфора (рис. 4.2), что, по-видимому, связано с затяжкой поверхности никелем; при дальнейшей обработке содержание фосфора увеличивается, достигает максимума и начинает снижаться, что можно объяснить более резким снижением концентрации гипофосфита по сравнению с никелем (рис. 4.3 и 4.4).

Как видно из данных, представленных на рис. 4.3 и 4.4, концентрация гипофосфита убывает в процессе осаждения быстрее, чем концентрация никеля, при этом соотношение между никелем и гипофосфитом изменяется с 1:3,1 (0,32) до 1:2,03 (0,49). В этих условиях большая часть гипофосфита находится в составе разряжающегося интермедиата, поэтому выделение фосфора и водорода снижается. Одновременно снижается и скорость осаждения покрытия ввиду неполного заполнения интермедиатом каталитической поверхности.

Концентрации основных компонентов, остающиеся в растворе через 50–75 мин после начала осаждения, в 3–6 раз ниже первоначальных и не могут обеспечить эффективного продолжения процесса химического никелирования.

В отличие от гальванических процессов убыль расходуемых катионов металлов при химическом никелировании не компенсируется за счет растворения анодов. Для поддержания оптимальных концентраций расходуемых компонентов необходима периодическая или непрерывная корректировка состава раствора. При этом основой для восполнения убыли компонентов может служить не трудоемкий анализ раствора, а полученные экспериментальные данные о расходовании компонентов в процессе осаждения, позволяющие определить соотношения между убылью отдельных компонентов раствора в процессе осаждения покрытий. Эти данные могут быть использованы при промышленной эксплуатации раствора для осаждения никель-фосфорного сплава, легированного медью.

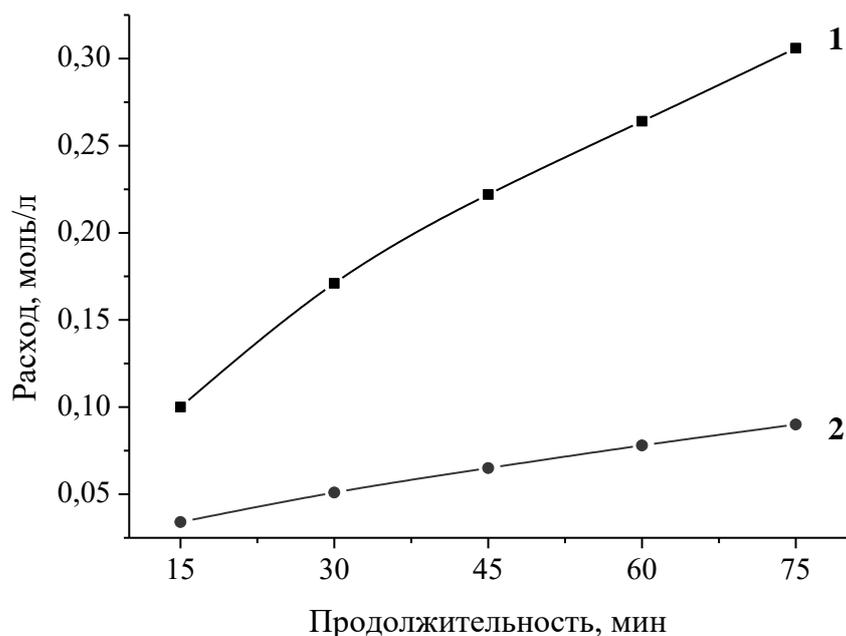


Рис. 4.3. Расход гипофосфита натрия (1) и сульфата никеля (2) в процессе осаждения покрытия. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,2, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, Cu^{2+} – 0,0012, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. Условия: pH 7, 90 °C, 2,56 дм²/л.

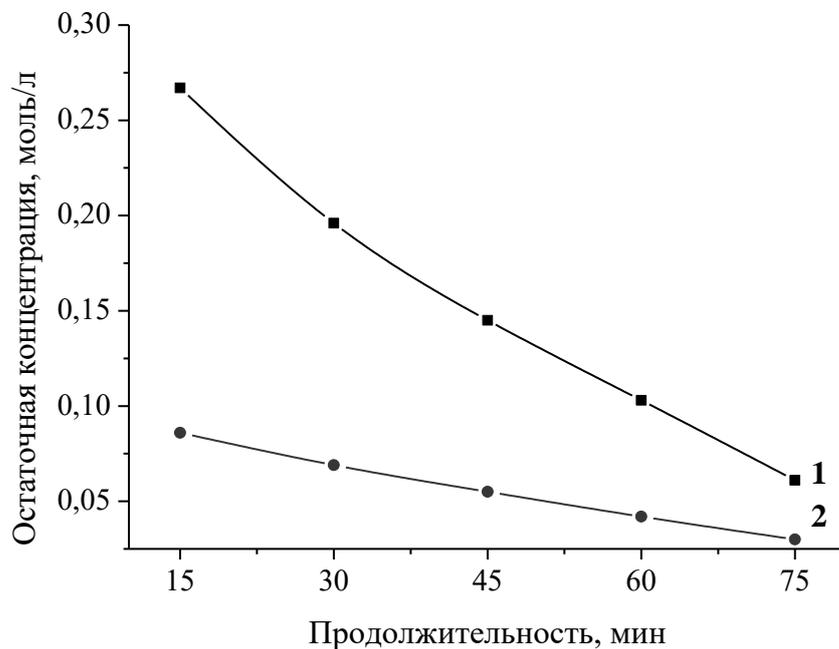


Рис. 4.4. Остаточная концентрация гипофосфита натрия (1) и сульфата никеля (2) в процессе осаждения покрытия. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,2, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, Cu^{2+} – 0,0012, Pb^{2+} – $3 \cdot 10^{-6}$. Условия: pH 7, 90 °C, 2,56 дм²/л.

4.2. Корректирование состава раствора

С точки зрения изменения концентрации в процессе осаждения все компоненты раствора для химического осаждения сплава можно условно разделить на три группы:

1) компоненты, непосредственно участвующие в процессах, протекающих на покрываемой поверхности, вследствие чего их количество значительно снижается в процессе осаждения; к таким компонентам следует отнести соли никеля и меди, гипофосфит натрия, а также активную кислотность раствора (рН);

2) компоненты, выполняющие задачи по поддержанию стабильности раствора и эффективного протекания процесса осаждения: лиганды, буферные добавки и мало расходуемый стабилизатор; их расход обусловлен в основном уносом раствора вместе с покрываемыми деталями;

3) ионы, вносимые при многократной корректировке раствора (сульфаты), а также продукты окисления восстановителя (фосфиты), которые накапливаются в растворе, что приводит к снижению скорости осаждения, а при накоплении выше предела растворимости – к выпадению их в виде осадков, вызывающих дестабилизацию раствора. Чтобы избежать вредного влияния повышенных концентраций указанных компонентов на протекание процесса осаждения, можно осаждать избыточное количество фосфитов и сульфатов, например, катионами алюминия и кальция соответственно.

Для оценки изменения концентрации веществ первой группы после осаждения обычно проводят количественный анализ состава раствора, требующий значительных затрат времени и длительной остановки процесса осаждения покрытий. Однако оценить расход компонентов можно, используя данные, полученные при исследовании процессов, протекающих при осаждении тройного сплава. По экспериментальным данным было рассчитано отношение скорости расходования гипофосфита в процессе осаждения сплава к скорости осаждения покрытия в целом или к скорости восстановления никеля в

покрытие; найдено, что эти соотношения изменяются незначительно при варьировании условий осаждения. Так, отношение скорости расходования гипофосфита к скорости выделения никеля в покрытие в 72% экспериментальных точек находится в интервале $5,09 \div 5,26$ при средней величине $5,17 \pm 0,06$ (исключения относятся к покрытиям, полученным при минимальной или максимальной выдержке образцов в растворе или минимальной температуре). Отношение скорости расходования гипофосфита к скорости осаждения покрытия в целом в 86% экспериментальных точек находится в пределах $4,54 \div 4,77$ при среднем значении $4,65 \pm 0,08$. Таким образом, при корректировке раствора надо вводить 4,65 г гипофосфита натрия на 1 г осажденного покрытия или 5,17 г гипофосфита натрия на 1 г ушедшего из раствора никеля (т.е. 1,08 г гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 1 г затраченного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Аналогично можно найти связь между расходом меди и осаждением покрытия (или восстановлением никеля в покрытие). Отношение массы осажденной меди (мг) к массе осажденного покрытия (г) составляет $14,2 \pm 2,3$, а к массе осажденного никеля $16,1 \pm 2,7$. Таким образом, на 1 г осажденного покрытия надо вводить при корректировке 14,2 мг меди, т.е. 55,8 мг сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, или на 1 г ушедшего из раствора никеля надо вводить 16,1 мг меди, т.е. 13,2 мг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 г затраченного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Содержание свинца невелико и составляет $0,0338 \pm 0,0051\%$ от массы покрытия ($0,0376 \pm 0,0053\%$ от массы никеля в покрытии). Следовательно, для корректирования убыли свинца необходимо вводить 0,338 мг свинца (0,54 мг нитрата свинца) на 1 г покрытия или 0,079 мг свинца (0,126 мг нитрата свинца) на 1 г затраченного сульфата никеля).

Для определения количества щелочи, которое надо добавлять для корректировки pH раствора, следует учитывать три процесса: подкисление раствора при окислении гипофосфита и подщелачивание раствора в реакциях выделения водорода и восстановления фосфора. Для оценки влияния этих

факторов на рН было рассчитано отношение разницы скоростей окисления гипофосфита и выделения водорода и фосфора к скорости образования покрытия (или восстановления никеля). Это отношение позволяет рассчитать количество эквивалентов щелочи, которое надо добавлять к раствору после осаждения 1 г покрытия (или никеля). Согласно расчетам эта величина составляет $69,6 \pm 2,1$ ммоль/г покрытия или $76,7 \pm 2,3$ ммоль/г никеля. Значит, для восстановления кислотности раствора необходимо добавлять 69,6 ммоль щелочи на 1 г полученного покрытия или 76,7 ммоль щелочи на 1 г осажденного никеля, т.е. 16 ммоль на 1 г затраченного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

На основании полученных соотношений можно восполнять расход основных компонентов раствора без проведения его полного анализа по одному легко определяемому параметру: по суммарному привесу деталей при нанесении покрытия или по результатам одного анализа на содержание никеля. В составе корректировочных растворов необходимо вводить на 1 г затраченного на реакцию сульфата никеля 1,08 г гипофосфита натрия, 13,2 мг сульфата меди, 0,126 мг нитрата свинца и 16 ммоль щелочи, или на 1 г полученного покрытия надо вводить 4,29 г сульфата никеля, 4,65 г гипофосфита натрия, 55,8 мг сульфата меди, 0,54 мг нитрата свинца и 69,6 ммоль щелочи.

Для определения расхода компонентов второй группы можно учесть нормативы ГОСТ 9.305-84 [7], согласно которым с 1 м² поверхности деталей уносится из ванны в среднем 0,2 л раствора. Поскольку толщина покрытий, получаемых методом химического никелирования, составляет обычно от 6 до 36 мкм, при средней плотности покрытий 8 г/см³ получение 1 г покрытия потребует затраты от 0,1 до 0,6% от массы данного компонента, содержащейся в 1 л рабочего раствора (в среднем можно считать 0,2%). Поэтому после получения 1 г покрытия требуется ввести в раствор 40 мг фосфорной кислоты, 37 мг малоновой кислоты и 20 мг глицина. При пересчете на 1 г израсходованного сульфата никеля надо вводить 9,3 мг фосфорной кислоты, 8,7

мг малоновой кислоты и 14 мг глицина. В зависимости от толщины покрытий эти величины могут меняться, однако пересчет можно не проводить, так как изменение концентраций лигандов и буферных добавок на 5–10% практически не влияют на процесс осаждения покрытий.

Для компонентов раствора, отнесенных к первой группе, можно также ввести поправки на их унос с деталями, однако их расход на автокаталитическое осаждение покрытий существенно больше, чем унос. Так, при расходе 1 г сульфата никеля на реакцию его унос с деталями составит всего 67 мг. С учетом этих поправок необходимые количества компонентов раствора, вводимых при корректировке его состава, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Расход компонентов раствора при осаждении Ni-Cu-P покрытий.

Компонент раствора	Расход компонента на 1 г покрытия, мг			Расход компонента на 1 г сульфата никеля, мг		
	на реакцию	на унос	общий	на реакцию	на унос	общий
Сульфат никеля	4290	67	4357	937	63	1000
Глицин	-	60	60	-	14	14
Фосфорная кислота	-	40	40	-	9,3	9,3
Малоновая кислота	-	37	37	-	8,7	8,7
Гипофосфит натрия	4650	78	4728	1012	73	1085
Сульфат меди	55,8	0,8	56,6	12,4	0,7	13,1
Нитрат свинца	0,54	-	0,54	0,12	-	0,12
Едкий натр	2784	-	2784	640	-	640

В корректировочном растворе соотношение компонентов должно соответствовать их общему расходу, указанному в таблице 4.1. При этом рационально объединить компоненты, имеющие кислую среду, в один корректировочный раствор, а щелочь вводить в виде отдельного корректировочного раствора вместе с гипофосфитом во избежание инициирования объемной реакции при хранении. Для кислых компонентов был опробован раствор (раствор А), содержащий (г/л): сульфат никеля, гептагидрат – 200, глицин – 3, малоновая кислота – 2, фосфорная кислота – 2, нитрат свинца – 0,025, сульфат меди, пентагидрат – 2,6. Расход указанного раствора при корректировке составляет 21,8 мл на 1 г полученного покрытия или 5 мл на 1 г убыли сульфата никеля в растворе после осаждения. Введение гипофосфита и щелочи при корректировке следует проводить в виде отдельного раствора Б, содержащего (г/л): гипофосфит натрия, моногидрат – 337, едкого натра – 200 г. В этом случае расход корректировочного раствора составит 14 мл на 1 г полученного покрытия или 3,2 мл на 1 г убыли сульфата никеля в растворе после осаждения.

Таким образом, корректирование состава раствора в процессе длительной эксплуатации можно проводить без проведения полного анализа состава раствора. Возможны два варианта корректирования: 1) по суммарной массе полученных покрытий; в этом случае, проведя учет изменения массы покрываемых деталей в процессе осаждения тройного сплава, не реже, чем через 1 ч после начала осаждения, добавляют в рабочий раствор на каждый грамм полученных покрытий 21,8 мл корректировочного раствора А и 14 мл корректировочного раствора Б, доводят дистиллированной водой объем рабочего раствора до первоначального; 2) по содержанию сульфата никеля в растворе; в этом случае не реже, чем через 1 ч после начала осаждения проводят анализ содержания сульфата никеля в рабочем растворе комплексонометрическим титрованием и добавляют в рабочий раствор на каждый грамм убыли сульфата никеля 5 мл корректировочного раствора А и

3,2 мл корректировочного раствора Б, а также дистиллированную воду до первоначального объема.

Для проверки предложенной методики в растворе объемом 250 мл, состав которого соответствовал оптимуму по матрице 1, на детали из стали 3 при плотности загрузки 4,48 дм²/л, температуре 90 °С в течение 1 часа осаждали Ni–Cu –P покрытия. Затем в течение 20 часов продолжали нанесение покрытий на образцы в тех же условиях, проводя корректирование раствора через каждый час обработки по привесу образцов; через 10 и 20 часов обработки оценивали состав получаемых покрытий. Результаты испытаний представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Результаты длительного использования раствора для нанесения Ni-Cu-P покрытий.

Показатель	Расчетный прогноз	Получено		
		через 1 час	через 10 часов	через 20 часов
Привес образца, г	1,644	1,638	1,622	1,603
Толщина, мкм	18,4	18,3	18,1	17,3
Содержание меди, мас. %	1,08	1,09	1,17	1,04
Содержание фосфора, мас. %	8,66	8,64	8,57	8,71

Как показывают приведенные данные, длительное использование разработанного глицинатно-малонатного раствора в условиях периодической корректировки состава по предложенной методике позволяет сохранять высокую скорость осаждения и стабильный состав получаемых покрытий.

4.3. Непрерывное корректирование и регенерация раствора

Хотя периодическая корректировка состава раствора позволяет увеличить срок его службы и повысить скорость осаждения и производительность ванны,

интенсивное извлечение никеля снижает концентрации основных компонентов раствора очень быстро, поэтому даже за 0,5–1 час осаждения скорость начинает уменьшаться, особенно в условиях высоких температур и повышенных плотностей загрузки ванны. Скорость осаждения и производительность химического никелирования можно ещё более увеличить, если производить непрерывную корректировку состава по расходуемым компонентам и удаление накапливающихся компонентов.

Как показывают эксперименты, разработанные глицинатно-малонатные растворы химического никелирования позволяют проводить корректирование при рабочей температуре без потери стабильности раствора, что позволяет сократить время простоя ванны. Однако для эффективной корректировки необходимы данные о реальной концентрации основных компонентов и рН раствора. Получение таких данных вызывает значительные сложности. Так, химические методы анализа неприменимы ввиду их относительной продолжительности. Определение концентрации ионов никеля и рН с помощью ионоселективных электродов при температуре 90 °С быстро выводит их из строя. Спектрофотометрическое определение никеля, основанное на взаимосвязи оптической плотности (пропускания) раствора химического никелирования с концентрацией в нем сульфата никеля, связано с необходимостью отведения части раствора для проведения измерений, однако позволяет проводить определение без охлаждения его, что ускоряет процедуру анализа (рис. 4.5).

Экспериментальная проверка возможности поддержания первоначального состава раствора непрерывной корректировкой по данным спектрофотометрического анализа при длине волны 394 нм в условиях опытов, представленных в таблице 4.2, показала, что через 10 часов эксплуатации состав раствора отличался не более, чем на 1,5% от исходного, при этом скорость осаждения возросла на 10,3% по сравнению с корректировкой через 1 час, составив 20,3 мкм/ч.

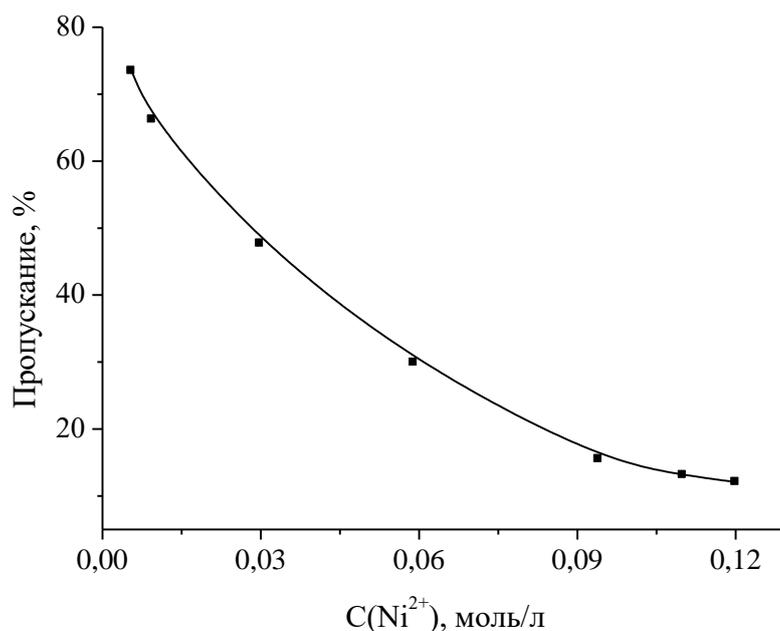
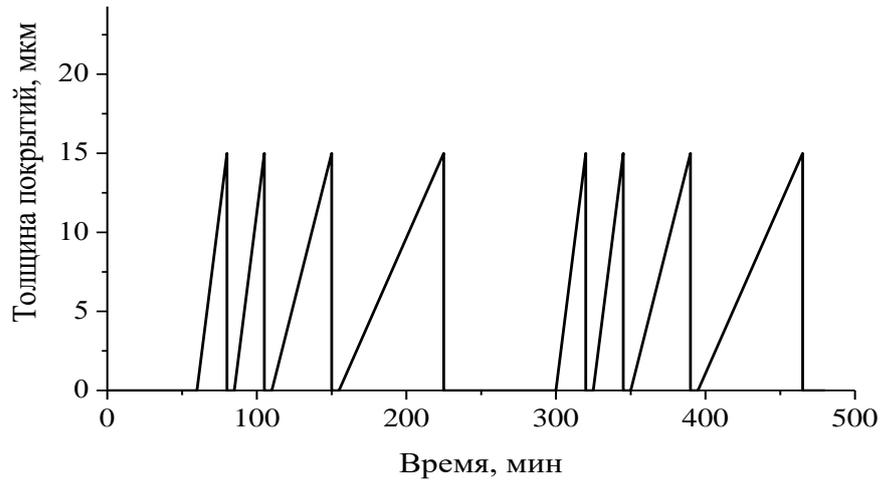


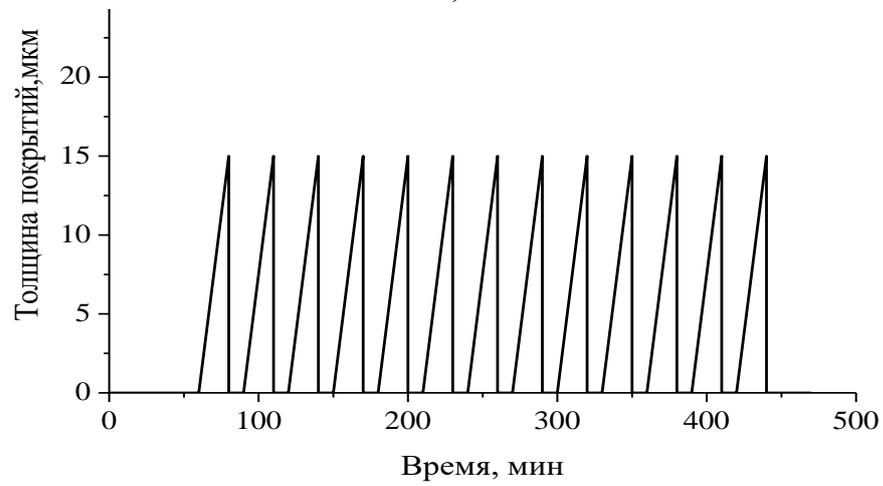
Рис. 4.5. Результаты фотометрирования при длине волны 394 нм глицинатно-малонатного раствора химического никелирования (рН 7), содержащего различные концентрации сульфата никеля (моль/л): 1 – 0,12, 2 – 0,11, 3 – 0,094, 4 – 0,059, 5 – 0,0299, 6 – 0,0094, 7 – 0,0055.

Для сравнения различных методов корректирования раствора был проведен эксперимент с многократным нанесением покрытий толщиной 15 мкм из раствора объемом 1 л при температуре 90 °С. Плотность загрузки деталей составляла 1 дм²/л. Продолжительность эксперимента составила 8 часов (1 производственную смену).

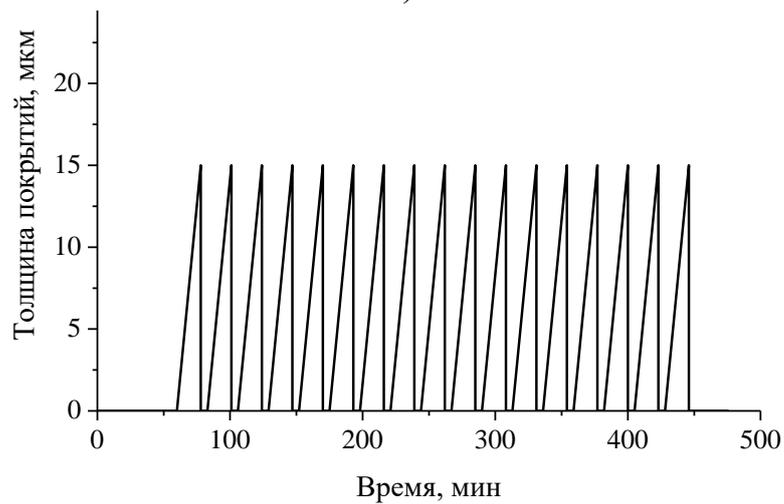
В отсутствие корректирования после 60 мин, затраченных на приготовление и нагрев раствора, было проведено 4 загрузки деталей с 5-минутными перерывами на перезагрузку покрываемых деталей. Первые две загрузки потребовали по 20 мин для получения требуемой толщины покрытия; последующие загрузки потребовали 40 и 70 минут для получения требуемой толщины из-за снижения скорости осаждения. Дальнейшее использование раствора признано нерациональным ввиду того, что на 5 загрузку потребовалось бы более 2 часов обработки. Поэтому раствор был слит,



а)



б)



в)

Рис. 4.6. Циклограмма работы ванны химического никелирования: а) без корректирования состава; б) с корректированием после каждой загрузки; в) с непрерывным корректированием по данным спектрофотометрии.

приготовлен новый раствор, после чего в прежнем режиме проведены еще 4 осаждения (рис. 4.6а). Суммарная производительность за смену составила при 8 загрузках $1,2 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$, суммарный расход реактивов – 268,6 г, т.е. $223,8 \text{ г/мкм}\cdot\text{м}^2$. По окончании работы раствор был слит.

При периодической корректировке после 60-минутного приготовления и нагрева раствора было осуществлено 13 загрузок продолжительностью 20 минут с 10-минутными перерывами на перезагрузку деталей и корректирование раствора (рис. 4.6б). Суммарная производительность за смену составила $1,95 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$, суммарный расход реактивов – 321,6 г, т.е. $164,9 \text{ г/мкм}\cdot\text{м}^2$. После окончания осаждения была проведена реагентная очистка раствора от фосфитов и сульфатов, после фильтрации и корректирования (30 минут) раствор был готов к дальнейшему использованию.

При непрерывной корректировке после 60-минутного приготовления и нагрева раствора было осуществлено 17 загрузок продолжительностью 18 минут с 5-минутными перерывами на перезагрузку деталей (рис. 4.6в). Суммарная производительность за смену составила $2,55 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$, а суммарный расход реактивов – 379,3 г, т.е. $148,8 \text{ г/мкм}\cdot\text{м}^2$. После проведения реагентной регенерации раствора и корректирования (30 мин) раствор был готов к дальнейшему использованию.

Ещё более эффективной оказалась корректировка раствора при нанесении покрытий при плотности загрузки $4,3 \text{ дм}^2/\text{л}$. Без корректирования раствор необходимо было готовить дважды за смену, и он выдержал каждый раз по 3 загрузки продолжительностью 30, 45 и 75 мин. Суммарная производительность составила $3,87 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$, суммарный расход реактивов 268,6 г, т.е. 69,4 г на $1 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$ нанесенных покрытий; по окончании работы требовалось приготовление нового раствора. При периодической корректировке удалось осуществить 10 загрузок продолжительностью по 30 минут. Суммарная производительность составила $6,45 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$, суммарный расход реактивов 278,4 г, т.е. 43,2 г на $1 \text{ мкм}\cdot\text{м}^2$ нанесенных покрытий, причем раствор после удаления

фосфитов был готов к дальнейшему использованию. В условиях непрерывной корректировки было за то же время осуществлено 13 загрузок деталей продолжительностью по 25 минут каждая. Суммарная производительность за смену составила 8,38 мкм·м² нанесенных покрытий, суммарный расход реактивов 321,7 г, т.е. 38,4 г на 1 мкм·м² нанесенных покрытий. По окончании работы раствор был готов к дальнейшему применению. Результаты представлены в виде диаграмм (рис. 4.7 и 4.8).

Таким образом, использование непрерывной корректировки раствора химического никелирования позволяет повысить его производительность в 2,1 раза по сравнению с некорректируемым раствором и в 1,1 раза по сравнению с периодически корректируемым раствором, при этом удельный расход реактивов на осаждение покрытий снижается в 1,5–1,8 раза по сравнению с некорректируемым раствором и в 1,1 раза по сравнению с периодически корректируемым раствором.

Полученные результаты показывают удовлетворительное соответствие между экспериментальными и прогнозируемыми величинами; некоторое снижение скорости при длительной корректировке состава раствора можно объяснить накоплением в электролите продуктов окисления гипофосфита – фосфитов и накапливающихся при корректировании сульфатов. Удаление накапливающихся анионов представляет важную задачу, решение которой позволит ещё более увеличить срок службы раствора и снизить затраты химикатов на процесс осаждения покрытий.

Накапливающиеся анионы можно удалять реагентным или анионообменным методом. Последний позволяет одновременно вводить в раствор эквивалентное количество гипофосфита. Однако в этом случае после ионообменной очистки необходим полный анализ раствора для устранения возможного дисбаланса концентраций основных компонентов.

Реагентный метод проще в аппаратном оформлении и не требует дополнительных аналитических процедур. Предложено [9] для удаления

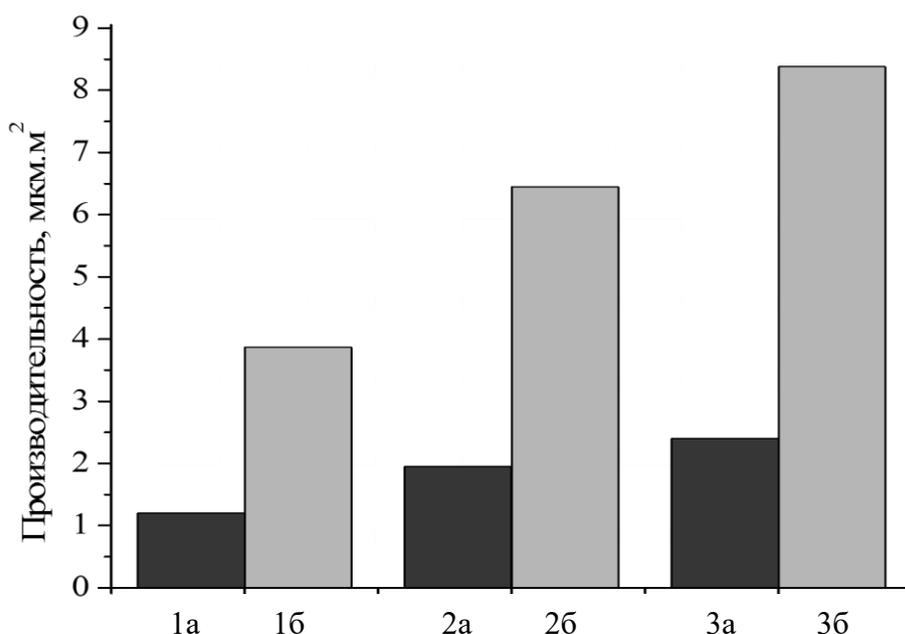


Рис. 4.7. Сравнение производительности процесса осаждения при плотности загрузки 1 дм²/л (а) и 4,3 дм²/л (б): 1 – без корректирования состава раствора, 2 – с корректированием состава после каждой загрузки, 3 – с непрерывной корректировкой состава.

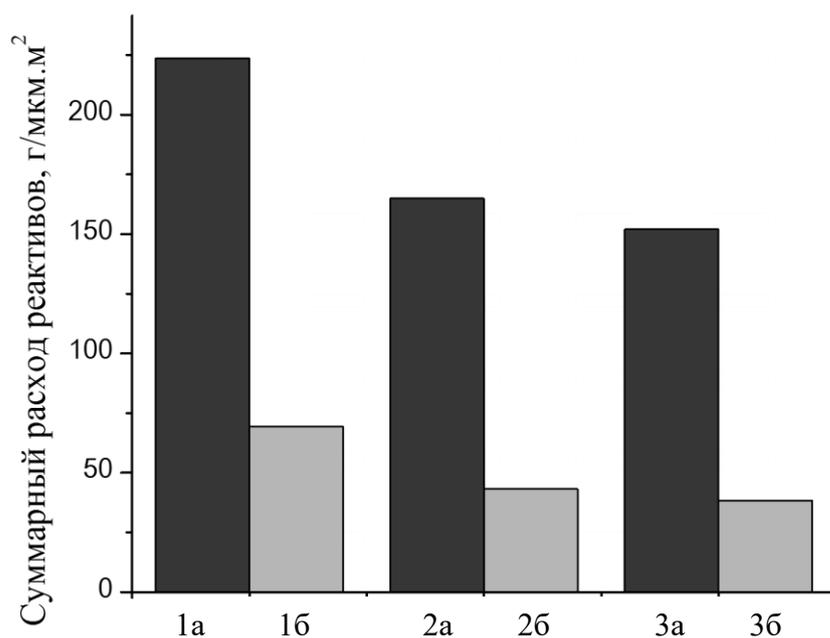


Рис. 4.8. Сравнение суммарного расхода реактивов на процесс осаждения при плотности загрузки 1 дм²/л (а) и 4,3 дм²/л (б): 1 – без корректирования состава раствора, 2 – с корректированием состава после каждой загрузки, 3 – с непрерывной корректировкой состава.

фосфитов использовать хлорид железа (III), однако при этом в раствор попадают хлорид-ионы, которые могут оказать влияние на протекание процесса осаждения и затрудняют выбор материала для изготовления ванны химического никелирования. Вместе с тем возможно удаление фосфитов с помощью катионов алюминия, образующих труднорастворимый фосфит; накапливающиеся сульфат-ионы можно удалить обработкой гашеной известью. Так, для удаления 1 г фосфита натрия (в виде безводной соли) требуется затратить 0,9 г сульфата алюминия, а на 1 г сульфата натрия – 0,52 г гашеной извести. После фильтрования выпавших осадков и корректирования pH можно продолжать использование раствора, имеющего состав, близкий к первоначальному (оптимальному). Так, после окончания описанных выше испытаний глицинатный раствор был обработан сульфатом алюминия и гашеной известью; после фильтрования выпавшего осадка и корректирования он снова был работоспособен, обеспечивая скорость осаждения покрытий на уровне, соответствующем свежеприготовленному раствору.

Кроме того, реагентный метод удаления накапливающихся компонентов может быть использован для организации процесса регенерации раствора без остановки производства (рис. 4.9). По предложенной схеме в процессе осаждения происходит отбор части раствора из ванны химического никелирования 1 перистальтическим насосом или аэрлифтом в регенерационный канал 2, выполненный в виде заменяемого картриджа, заполненного реагентами для удаления накапливающихся компонентов в виде труднорастворимых соединений и снабженного пористым фильтром. Проходя через картридж, раствор освобождается от избытка фосфитов и сульфатов, и поступает в емкость 3 для корректирования состава раствора по расходуемым компонентам. Небольшая часть раствора отбирается в аналитический канал 4, где после охлаждения до 60 °С и корректирования pH происходит спектрофотометрическое определение никеля. По результатам спектрофотометрического анализа в раствор в емкости 3 вводятся необходимые

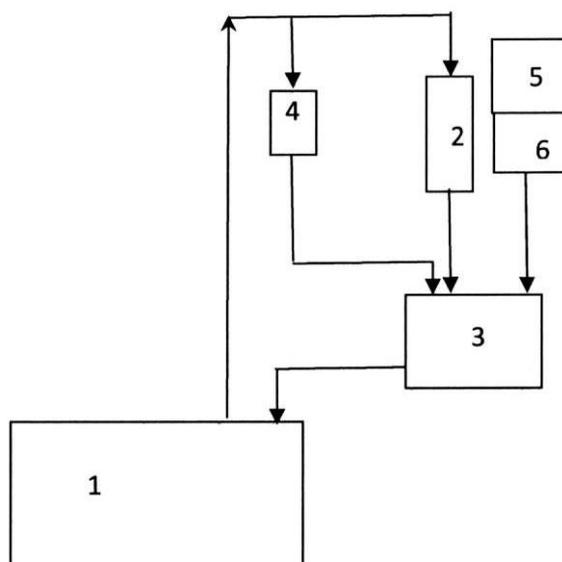


Рис. 4.9. Схема непрерывной корректировки и регенерации раствора химического никелирования: 1 – ванна химического никелирования, 2 – регенерационный канал, 3 – емкость для корректирования, 4 – аналитический датчик, 5 – емкость для корректировочных растворов, 6 – электромагнитный клапан.

количества корректировочных растворов, восстанавливающие первоначальный (оптимальный) состав раствора, из емкости 5. Количество добавляемых корректировочных растворов определяется электрическим сигналом, поступающим из фотометра аналитического канала 4 на управляющее устройство – дозирующий электромагнитный клапан 6.

Подобная схема корректирования и регенерации раствора химического никелирования может быть легко автоматизирована. Она не предполагает остановки производства для проведения аналитических процедур. Полный анализ раствора можно проводить только как уточняющий по окончании его эксплуатации (т.е. через 8–12 часов).

Затраты на реагентную очистку раствора химического никелирования могут быть восполнены переработкой отработавшего реагента-регенератора.

Он представляет собой смесь фосфита алюминия и сульфата кальция; ее обработка азотной кислотой приводит к образованию дигидрофосфата и нитрата кальция, которую можно использовать как концентрированное азотное и фосфорное удобрение.

Таким образом, в условиях длительной эксплуатации можно поддерживать постоянную скорость осаждения и стабильный состав получаемых покрытий, проводя корректирование состава раствора по разработанной методике. Отсутствие необходимости слива отработанного раствора в сточные воды делает практически неограниченным срок использования раствора химического никелирования, позволяет существенно снизить (в 1,1–1,8 раза) расход химикатов на проведение процесса химического никелирования и одновременно увеличить (в 1,3–2,2 раза) производительность ванны.

Выводы

1. Корректирование состава электролита позволяет поддерживать постоянную концентрацию его компонентов и стабилизировать скорость нанесения покрытия в процессе длительной эксплуатации, что позволяет продлить срок службы раствора и снизить расход реактивов.

2. Для выбора условий корректирования вместо трудоемкого анализа состава раствора можно использовать экспериментальные данные по расходованию основных компонентов раствора (соли никеля и меди, гипофосфита, pH) в процессе осаждения покрытий; расходные коэффициенты отдельных компонентов можно связать с одним легко определяемым параметром: привесом деталей при осаждении или концентрацией ионов никеля в растворе.

3. Периодическую корректировку раствора необходимо осуществлять не реже, чем через 30–60 мин интенсивной работы, чтобы избежать резкого снижения скорости осаждения; для этого можно использовать разработанные

корректировочные растворы и данные по массе полученных покрытий, результаты анализа концентрации ионов никеля в растворе и рН.

4. Экспериментально показано, что наиболее эффективным вариантом корректирования состава раствора является непрерывная корректировка по данным о концентрациях компонентов, полученных фотометрией в видимой части спектра.

5. Накопление продуктов реакции (фосфитов и сульфатов) предложено периодически или непрерывно осуществлять реагентными методами, что позволит сократить или полностью устранить слив отработанного раствора в сточные воды и значительно сэкономить количество применяемых для осаждения реактивов.

6. Предложена схема непрерывной корректировки и регенерации работающего раствора химического никелирования без остановки производства.

7. Проведение процесса автокаталитического осаждения никель-фосфорных покрытий при повышенных плотностях загрузки, увеличивая производительность процесса, позволяет снизить удельные затраты химикатов на единицу получаемой продукции.

ГЛАВА 5. ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ НИКЕЛИРОВАНИИ

Постановка задачи

Температура раствора химического никелирования оказывает существенное влияние на скорость осаждения и состав получаемых покрытий. На практике чаще применяются растворы, которые работают при температуре 85–95 °С, что требует значительных затрат энергии на нагрев и поддержание температуры ванны. В связи с этим важно исследовать возможности использования раствора химического никелирования при различных температурах, установить оптимальный состав раствора и условия осаждения при различных температурах и рассмотреть возможность снижения температуры с целью уменьшения энергозатрат до величин, сопоставимых с гальваническим никелированием.

5.1. Влияние температуры на скорость и производительность химического никелирования

Зависимость скорости осаждения никель-фосфорного покрытия от температуры имеет экспоненциальный характер (рис. 5.1). В области повышенных температур (80–95 °С) изменение температуры даже на 1 °С значительно сказывается на скорости осаждения покрытий, тогда как при средних температурах (50–65 °С) изменение температуры не оказывает на скорость столь существенного влияния.

В условиях, когда основной задачей нанесения покрытий ставится повышение скорости осаждения и производительности процесса (например, при формировании толстослойных защитно-упрочняющих покрытий) необходимо использовать высокотемпературную обработку. Вместе с тем, если не требуется наращивание толстослойных покрытий или при обработке неметаллических материалов, утрачивающих свои характеристики при

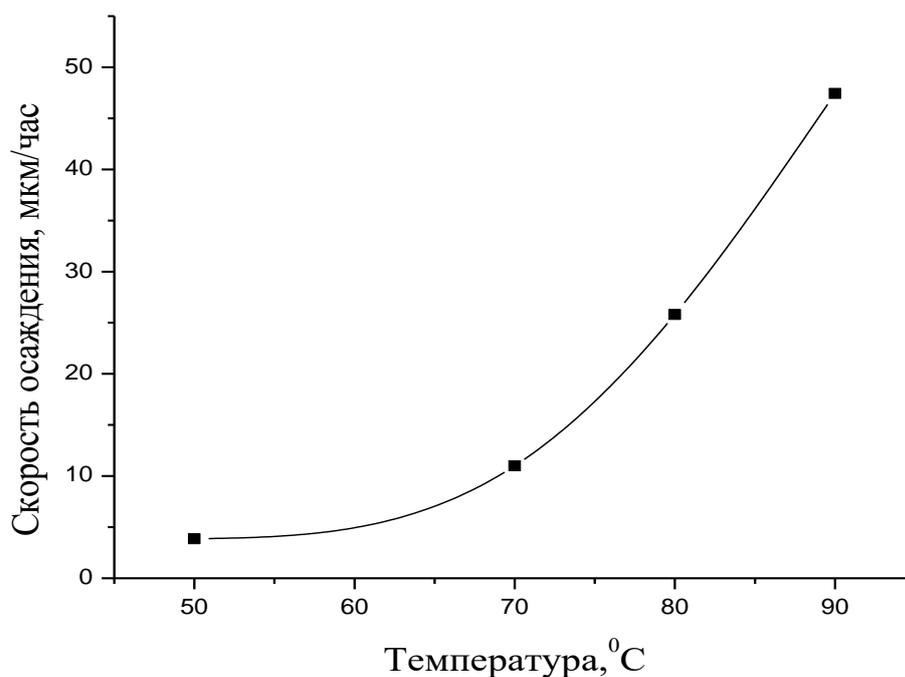
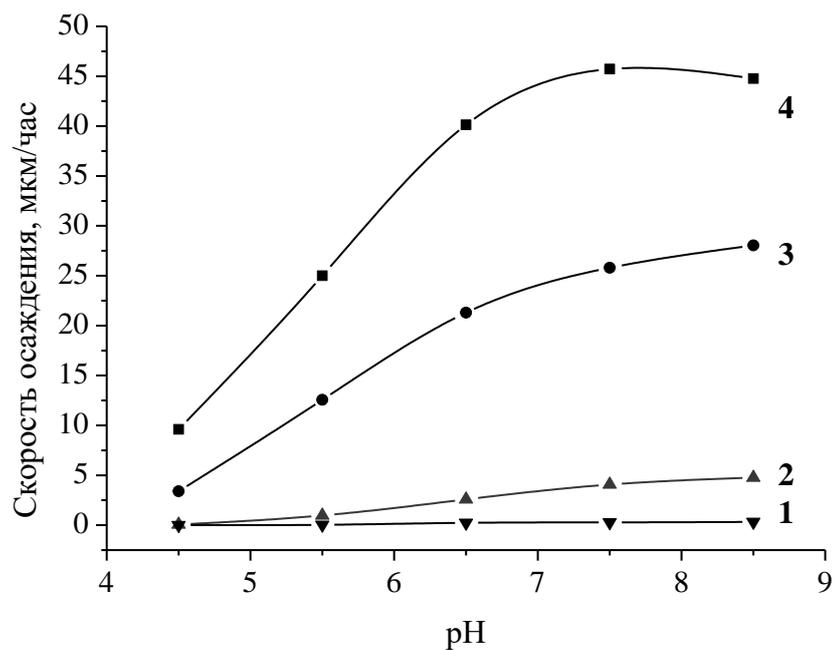


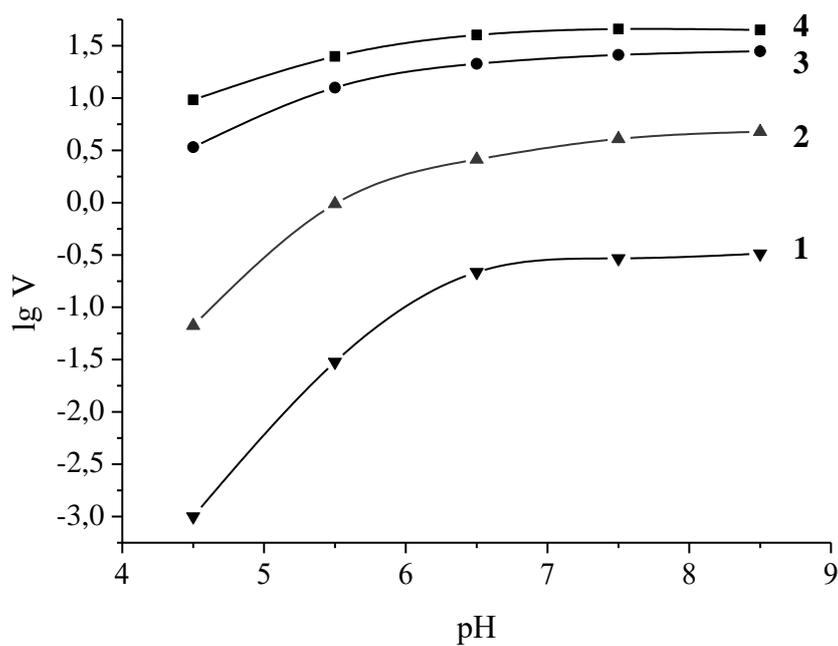
Рис. 5.1. Влияние температуры на скорость осаждения Ni–Cu–P покрытий. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,13, H_3PO_4 – 0,2, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – 10^{-5} . Плотность загрузки 1 $\text{дм}^2/\text{л}$. Продолжительность 30 мин.

повышенной температуре, например, при металлизации пластмасс, можно использовать среднетемпературные растворы. Очевидно, использование таких растворов имеет свою специфику, которую следует рассмотреть отдельно (глава 5.2). Осаждение никель-фосфорного покрытия возможно и при комнатной температуре, но с малой скоростью (рис. 5.2а). Такие растворы также могут найти применение, например, при металлизации высокоразвитых поверхностей (волокон, тканей, ваты, порошков), где не требуется наращивание значительной толщины, но необходима равномерная сплошная затяжка сложнопрофилированной поверхности металлом. Эти растворы также имеют свою специфику, поэтому будут рассмотрены отдельно (глава 5.3).

Ранее отмечалось (глава 3), что рост pH от 4,5 до 8,5 способствует увеличению скорости нанесения покрытий сплавом никель-фосфор из глицинатно-малонатных растворов, и наибольшая скорость осаждения отмечена в области pH от 6,5 до 7,5. Дальнейшее увеличение pH снижает



а)



б)

Рис. 5.2. Зависимость скорости (а) и логарифма скорости (б) от рН при температурах: 1 – 18 °С, 2 – 50 °С, 3 – 80 °С, 4 – 90 °С. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,13, Pb^{2+} – 10^{-5} . Продолжительность 0,5 ч, плотность загрузки 0,8 $\text{дм}^2/\text{л}$.

скорость осаждения и ухудшает внешний вид покрытий. Однако эта тенденция в полной мере проявляется только при высоких температурах. На рис. 5.2 представлены данные о скорости осаждения покрытий, полученные при различных температурах и рН. Скорость осаждения растет экспоненциально с ростом температуры, что подтверждает линейный характер зависимостей логарифма скорости осаждения от обратной температуры. При этом величина рН, соответствующая максимальной наблюдаемой скорости, смещается при понижении температуры в сторону более щелочных растворов; так, при 90 °С оптимум рН соответствует 7–8, при 80 °С 8–9, при 50 °С 8,5–9,5, а при комнатной температуре – выше 9. Таким образом, при разработке растворов, работающих при средней температуре и комнатной температуре, необходимо учитывать влияние рН.

Для характеристики влияния температуры на процесс осаждения покрытия можно использовать относительный температурный коэффициент скорости κ , характеризующий прирост скорости при увеличении температуры:

$$\frac{dV}{dT} = \kappa \cdot V$$

$$\kappa = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

В отличие от энергии активации относительный температурный коэффициент скорости зависит от температуры. Чем меньше этот коэффициент, тем менее чувствительна скорость осаждения к изменению температуры. Поэтому в условиях, когда температурный коэффициент максимален, выгоднее для повышения эффективности осаждения повышать температуру; напротив, минимальное значение температурного коэффициента скорости определяет условия, когда можно снизить рабочую температуру раствора без существенного снижения скорости нанесения покрытия.

Как видно из рис. 5.3, относительный температурный коэффициент

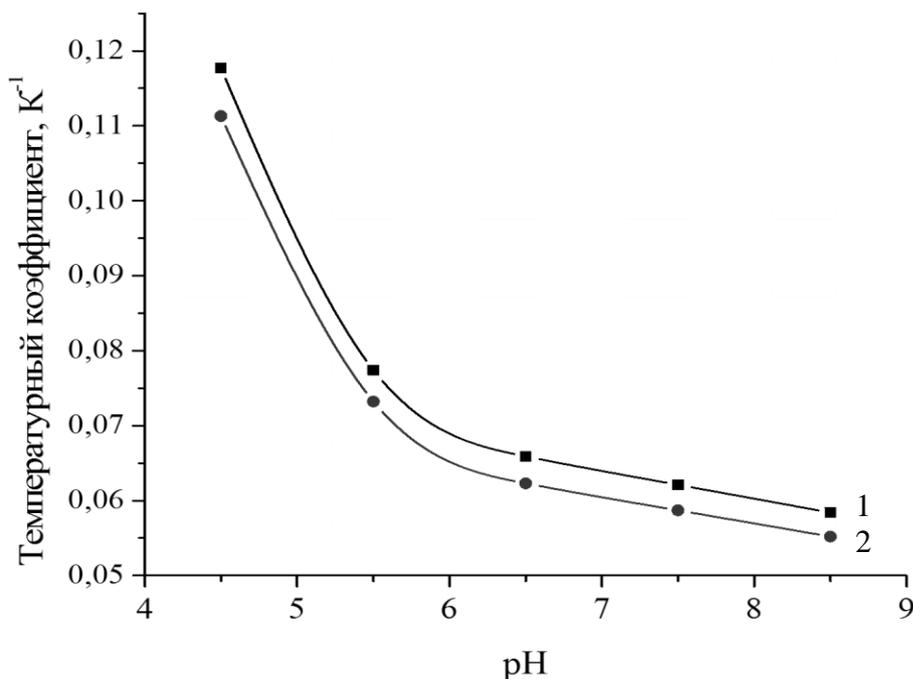


Рис. 5.3. Влияние pH на относительный температурный коэффициент.

1 – при температуре 90 °С, 2 – при температуре 80 °С. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,13, Pb^{2+} – 10^{-5} . Продолжительность 0,5 ч, плотность загрузки 0,8 дм²/л.

реакции уменьшается с ростом pH и в наибольшей степени зависит от его величины в кислой среде. Таким образом, скорость осаждения максимальна, а температурный коэффициент скорости минимален при pH 6,5–8.

Использование фосфатного буфера для растворов со средой, близкой к нейтральной, не только способствует поддержанию высокой скорости осаждения в процессе нанесения покрытий, но и снижает зависимость скорости осаждения от температуры. Так, введение фосфатного буфера с концентрацией 0,2 моль/л в глицинатный раствор химического никелирования при pH 7,5 понижает температурный коэффициент скорости с 0,0587 до 0,0486 K⁻¹, при этом скорость осаждения остается на высоком уровне в течение более длительного периода времени обработки; кроме того, появляется возможность проведения процесса химического никелирования при более низких температурах.

Необходимо отметить также, что использование глицинатно-малонатных

растворов в слабощелочной среде менее эффективно, нежели в кислой и нейтральной. Так, при рН 8 температурные коэффициенты скорости для глицинатного, малонатного и смешанного растворов составили соответственно 0,00587, 0,0704 и 0,0618. Как показывают расчёты распределения никеля между различными лигандами, с ростом рН включение никеля в малонатный комплекс снижается, но при этом возрастает доля глицинатных комплексов. По-видимому, это уменьшает влияние малоновой кислоты на осаждение никель-фосфорного покрытия из слабощелочных растворов.

На рис.5.4 приведены расчетные данные по скорости отдельных процессов, составляющих химическое никелирование – окисления гипофосфита и восстановления никеля, меди, фосфора и водорода. Обращает на себя внимание аномальная зависимость скорости выделения меди в покрытие; она снижается с ростом температуры.

Различия в скоростях осаждения отдельных компонентов приводят к изменению состава получаемых покрытий при увеличении температуры. Так, с ростом температуры происходит снижение включения меди в покрытие, что можно связать с резким снижением концентрации ионов меди при повышенной скорости осаждения покрытия, вызванной ростом температуры.

Как показывают данные, представленные на рис. 5.5, добавка меди увеличивает скорость осаждения только при температуре выше 75 °С; при более низких температурах медь не оказывает ускоряющего действия. Относительный температурный коэффициент скорости при температуре от 75 °С и выше был больше при осаждении из медьсодержащих растворов (например, при 90 °С 0,05352 без меди и 0,05726 с медью, а при 50 °С соответственно – 0,06759 и 0,0723). Следовательно, добавку меди полезно использовать в высокотемпературных растворах, где она играет не только роль стабилизатора, но и оказывает активирующее действие на процесс осаждения, тогда как при осаждении при температурах ниже 75 °С добавка ионов меди будет играть только роль стабилизатора, но без активирующего действия. По-

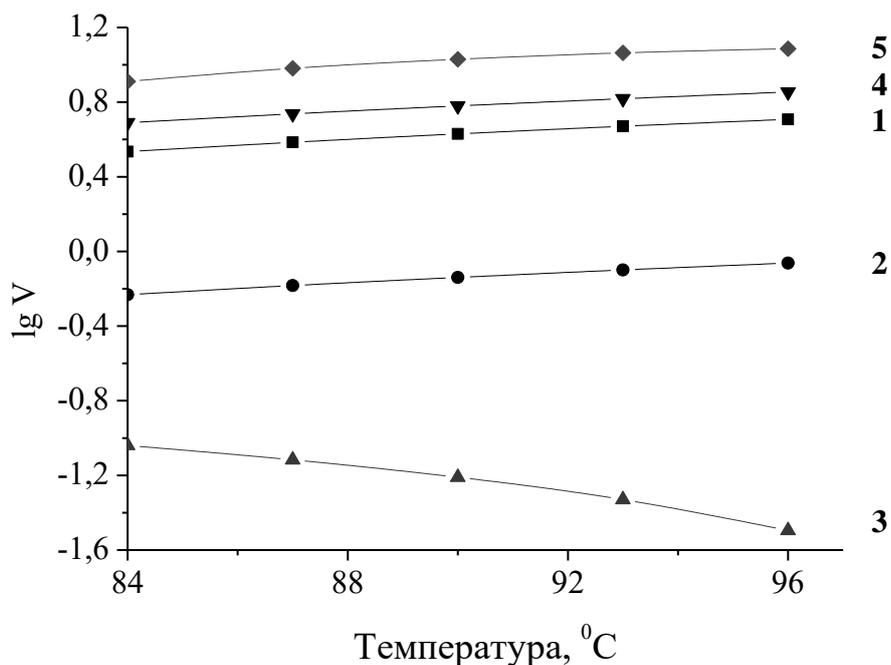


Рис. 5.4. Влияние температуры на скорость процессов: 1 – образование Ni; 2 – P; 3 – Cu; 4 – H₂; 5 – окисление гипофосфита. Состав раствора (моль/л): Ni²⁺ – 0,12, H₂PO₂⁻ – 0,367, CH₂(COOH)₂ – 0,18, NH₂CH₂COOH – 0,13, Cu²⁺ – 0,0016, Pb²⁺ – 9·10⁻⁶. Условия: pH 6,6, 2,56 дм²/л, 45 мин.

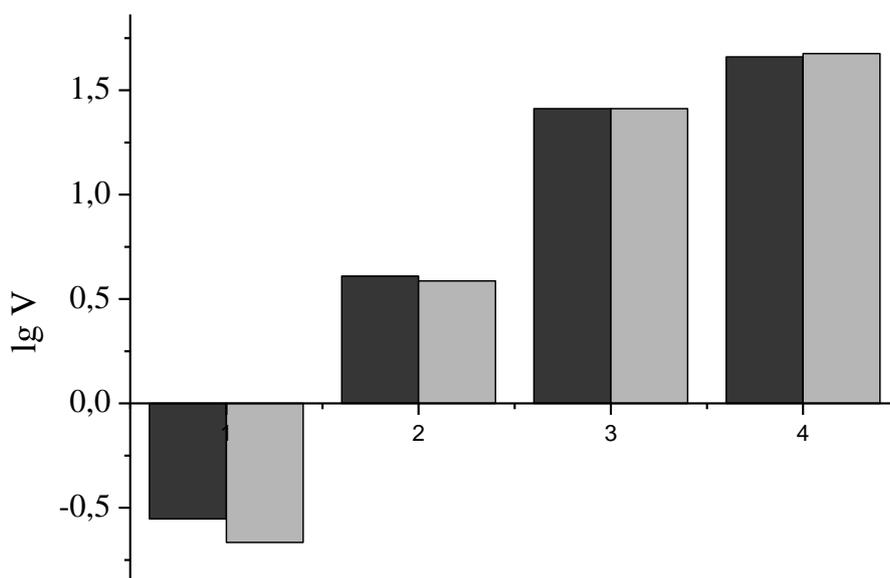


Рис. 5.5. Влияние меди на скорость осаждения покрытий при различных температурах: 1 – 18 °C, 2 – 50 °C, 3 – 80 °C, 4 – 90 °C. Состав раствора (моль/л): Ni²⁺ – 0,12, H₂PO₂⁻ – 0,367, CH₂(COOH)₂ – 0,18, NH₂CH₂COOH – 0,13, Pb²⁺ – 10⁻⁵. pH 7,5, продолжительность 0,5 ч, плотность загрузки 0,8 дм²/л. (левый столбец – без меди, правый – с 0,0016 моль/л Cu²⁺).

видимому, такое влияние меди на скорость процесса автокаталитического осаждения Ni–P покрытий связано с затруднениями восстановления прочного глицинатного комплекса меди. При недостатке глицина в растворе химического никелирования и высокой температуре часто наблюдается контактное осаждение меди на покрываемой детали; при наличии прочного глицинатного комплекса меди её выделение происходит в большей степени на отдельных участках поверхности с более отрицательным потенциалом, что способствует сглаживанию профиля образующегося покрытия.

Следует отметить, что в слабощелочных растворах включение меди в состав покрытия происходит в большей степени, чем в слабокислых; увеличение pH способствует увеличению включения меди в покрытие до 7–8 мас. %.

Содержание фосфора в покрытии при увеличении температуры раствора оптимального состава с 84 до 96 °C изменяется мало, оставаясь на уровне 8–9 мас. % (в зависимости от продолжительности обработки и плотности загрузки). Однако дальнейшее снижение температуры вызывает уменьшение содержания фосфора до 4–6 мас. % при 50–70 °C и до 1–3 мас. % при комнатной температуре.

Таким образом, при необходимости проведения процесса с высокой скоростью и производительностью, например, при нанесении функциональных защитных и износостойких покрытий повышенной толщины, целесообразно использовать разработанный глицинатно-малонатный раствор с добавками медной соли и фосфатного буфера при pH 6,5–7,5 и температуре 87–95 °C. Этот раствор стабилен и высокоэффективен при повышенной температуре (глава 3).

Возможно снижение температуры до 80 °C и даже до 70 °C при условии увеличения плотности загрузки. На рис. 5.6 проведено сравнение производительности процесса химического никелирования в глицинатно-малонатном растворе с добавками фосфорной кислоты, ионов меди и свинца при температурах 90 °C (левая кривая) и 80 °C (правая кривая) (продолжительность обработки 30 мин). Производительности, которая

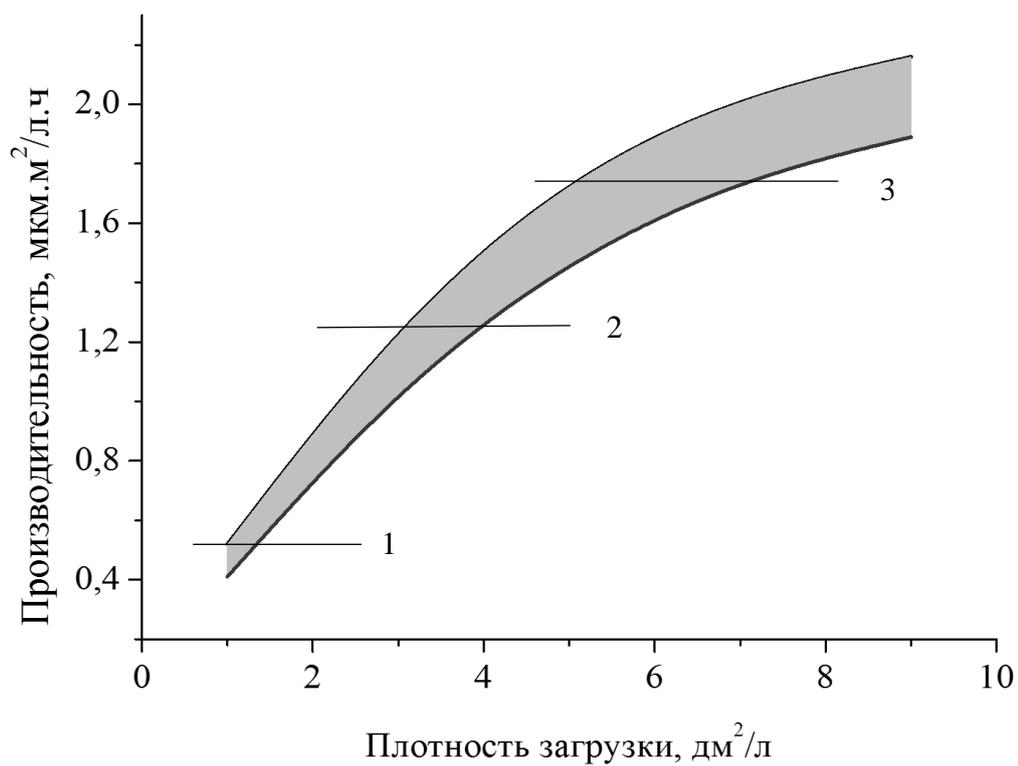


Рис.5.6. Сравнение производительности процесса при температурах 90 и 80 °С (пояснения в тексте).

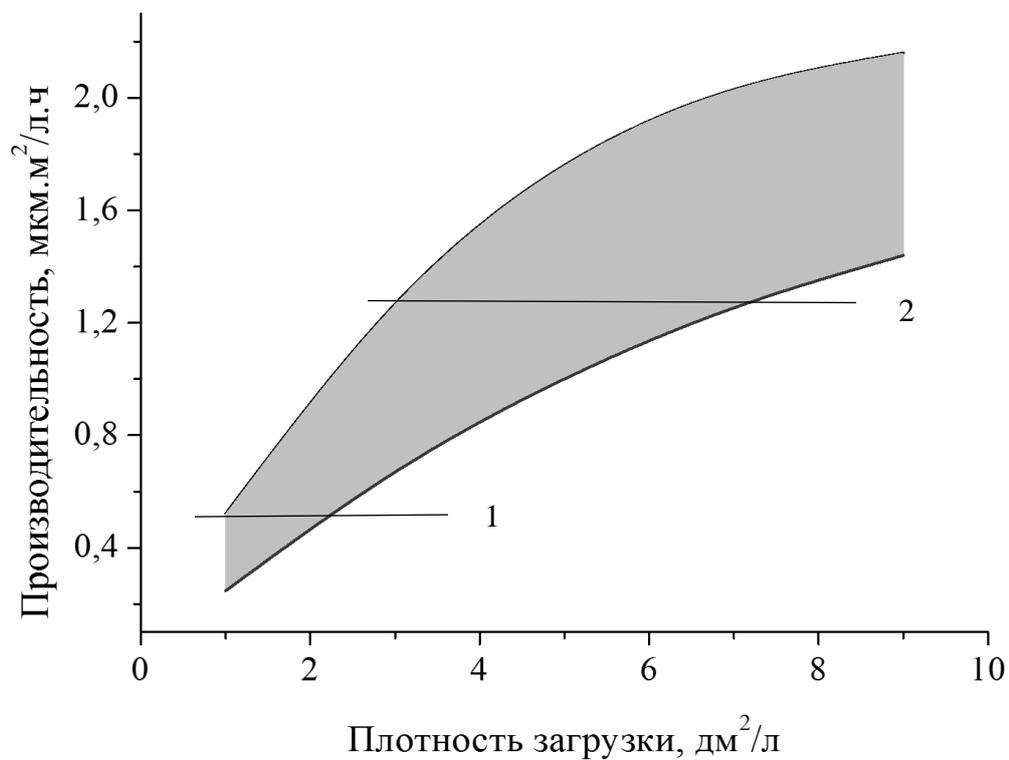


Рис.5.7. Сравнение производительности процесса при температурах 90 и 70 °С (пояснения в тексте).

соответствует плотности загрузки 1 дм²/л при температуре 90 °С, можно достичь, проводя процесс при температуре 80 °С, но при плотности загрузки 1,4 дм²/л (горизонталь 1). Производительности при температуре 90 °С и плотности загрузки 3 дм²/л соответствует при температуре 80 °С плотность загрузки 4 дм²/л (горизонталь 2), а при температуре 90 °С и плотности загрузки 5 дм²/л – температура 80 °С и плотность загрузки 7,2 дм²/л (горизонталь 3).

На рис. 5.7 проведено аналогичное сравнение производительности процесса при температурах 90 °С (левая кривая) и 70 °С (правая кривая). Видно, что производительности, соответствующей плотности 1 дм²/л при температуре 90 °С, можно достичь, проводя процесс при температуре 70 °С, но при плотности загрузки 2,5 дм²/л (горизонталь 1), а производительность, соответствующая плотности загрузки 3 дм²/л при температуре 90 °С, достигается проведением осаждения при температуре 70 °С и плотности загрузки 7 дм²/л.

Рациональная организация процесса химического осаждения позволяет без дополнительных затрат снизить рабочую температуру на 10–20 °С и добиться существенной экономии энергии.

5.2. Среднетемпературные растворы химического никелирования

Использование среднетемпературных растворов химического никелирования (50–70 °С) вызвано не только необходимостью снижения энергозатрат на нагрев и поддержание рабочей температуры ванны, но и возможностью металлизации неметаллических материалов, утрачивающих свои физико-механические свойства при нагреве до стандартных температур, например, некоторых пластмасс.

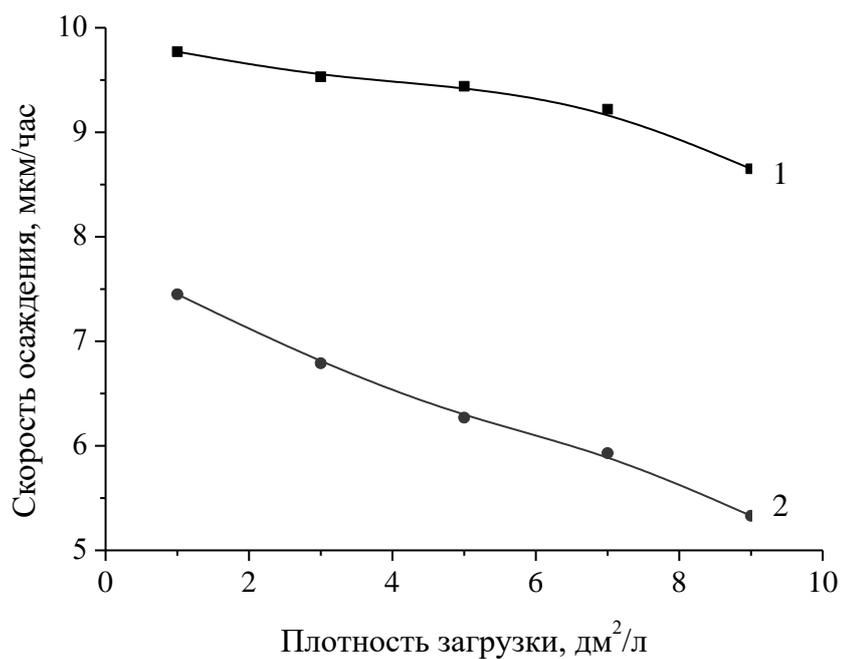
Как показывает рис. 5.2, разница в скорости осаждения при 50 и 70 °С существенно меньше, чем разница скоростей при температурах 70 и 90 °С. При снижении температуры максимум на кривой зависимости скорости осаждения от рН сдвигается в сторону более щелочных растворов. Поэтому для

среднетемпературных растворов целесообразно проводить реакцию при pH 8–9. Вместе с тем внешний вид покрытий ухудшается при их получении из щелочных растворов, поэтому возможно и осаждение при pH 6,5–7,5, поскольку повышение скорости осаждения не является главной задачей использования среднетемпературных растворов, а декоративность металлизируемой поверхности выходит на первый план; некоторое снижение скорости может быть полностью компенсировано увеличением единовременной загрузки. С той же целью можно сохранить в составе ионы меди, хотя при этих температурах они уже не оказывают активирующего действия. Снижается и значение малоновой кислоты ввиду уменьшения концентрации малонатного комплекса никеля в слабощелочной среде.

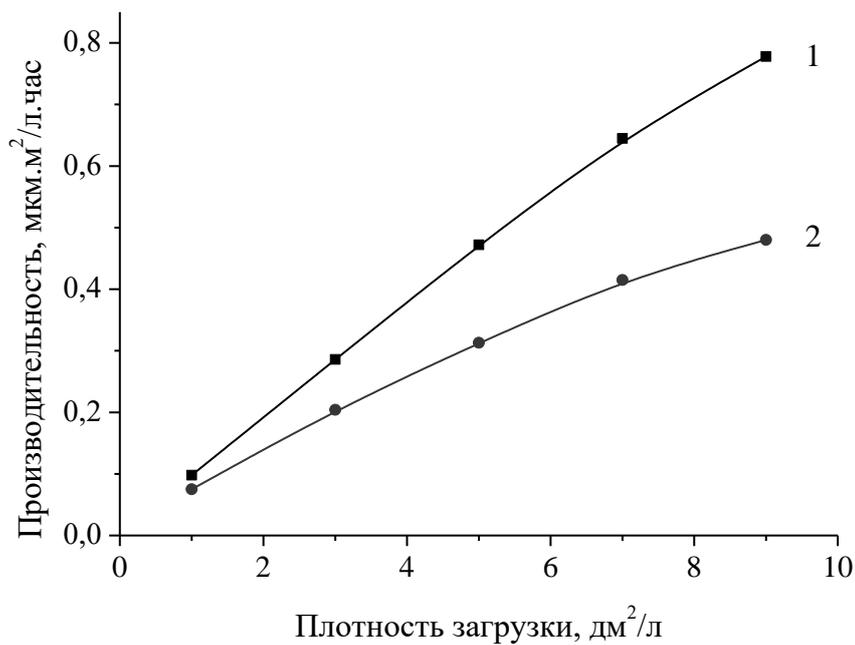
Хотя скорость осаждения при температурах 50–60 °С в 4–6 раз ниже, чем при температуре 90 °С, увеличением плотности загрузки раствора можно добиться высокой производительности химического никелирования. Как показывают данные рис. 5.8, при плотности загрузки 6 дм²/л производительность при 60 °С равна производительности при плотности загрузки 1 дм²/л при температуре 90 °С (0,52 мкм·м²/л·ч).

Покрытия, осаждаемые при температуре 50–60 °С, содержат пониженное количество фосфора (4–5 мас.%) и меди (0,3–0,8 мас.%). Можно ожидать, что по коррозионной стойкости они также будут уступать покрытиям, полученным из горячего раствора химического никелирования; при этом они хорошо паяются. Использование их в качестве декоративных при металлизации неметаллических поверхностей позволит существенно снизить затраты энергии на нагрев раствора и поддержание рабочей температуры.

Для оценки энергоэффективности различных вариантов проведения процесса химического никелирования был проведен ориентировочный расчет теплотрат на нагрев раствора и поддержание рабочей температуры ванны по методике [477]. Расчет проведен для работы ванны объемом 1 л в условиях периодического корректирования состава в течение смены (8 часов) (глава 4.3).



а)



б)

Рис. 5.8. Влияние плотности загрузки на скорость осаждения (а) и производительность при температурах: 1 – 60 °С, 2 – 50 °С. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ – 0,18, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,13, H_3PO_4 – 0,2, Cu^{2+} – 0,0016, Pb^{2+} – 10^{-5} . рН 7. Продолжительность 0,5 ч.

Результаты расчета приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Расчет теплотрат на проведение работ по осаждению покрытий в течение 8 часов.

Тип раствора	Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Расход энергии за смену, кДж	Производительность за смену, мкм.м ²	Удельный расход энергии на 1 мкм.м ²
Хим. Ni	90	1	284,7	1,95	146
		4,3	310,4	6,45	48,1
Хим. Ni	60	1	161,8	0,75	215,7
		4,3	176,5	2,90	60,9
Гальв. Ni	50	0,1	119,6	0,33	362,4

Несмотря на то, что повышение рабочей температуры ванны химического никелирования требует больших затрат энергии на нагрев и компенсацию теплопотерь, увеличение производительности раствора позволяет существенно снизить удельные затраты энергии, т.е. энергию, необходимую для получения определенного объема покрытия. Увеличение единовременной загрузки раствора позволяет сэкономить еще больше энергии. При этом сокращается время, необходимое для выполнения программы по осаждению покрытий, что также способствует снижению энергозатрат.

Гальваническое никелирование, несмотря на более высокую скорость осаждения (1 мкм/мин) и пониженную рабочую температуру (50 °С), из-за низкой плотности загрузки сложнопрофилированных деталей требует более высоких удельных затрат энергии, чем химическое осаждение.

Таким образом, в условиях интенсивного производства целесообразно использовать растворы химического никелирования, работающие при повышенных температурах и высокой плотности загрузки. Растворы, работающие при средних температурах, экономически эффективнее

использовать при малосерийном производстве и для нанесения тонких декоративных покрытий и при металлизации неэлектропроводных материалов, которые невозможно обрабатывать при повышенных температурах.

5.3. Низкотемпературные растворы химического никелирования

При комнатной температуре скорость осаждения химических никель-фосфорных покрытий сравнительно мала, чтобы обеспечить высокую производительность осаждения на металлических подложках. Однако в последнее время возникла потребность нанесения электропроводных металлических покрытий на неметаллические материалы с развитой поверхностью – порошки, волокна и ткани из углеродных, базальтовых, стеклянных, арамидных или природных растительных нитей. Металлизация таких структур, как правило, не требует наращивания значительной толщины покрытия; обычно она ограничена величинами 0,1-1 мкм. Однако эти структуры обладают высокоразвитой поверхностью, поэтому плотности загрузки при металлизации могут быть очень большими (сотни $\text{дм}^2/\text{л}$). При этом выдвигается жесткое требование получения сплошного покрытия, точно повторяющего сложный разветвленный рельеф поверхности подложки. Такой комплекс требований может удовлетворить в полной мере только химическая металлизация.

Примером такой подложки могут служить текстильные структуры из базальтовых волокон. Они используются в качестве армирующего компонента композиционных материалов различного назначения – от строительных материалов до авиакосмических изделий [478]. К текстильным структурам относятся непрерывные волокна, ткани, ленты, войлоки, вата и др., состоящие из нескольких тысяч элементарных волокон – филаментов, с диаметром от долей мкм до 50 мкм. Сырьем для получения базальтовых волокон являются горные породы состава, % мас.: SiO_2 – 43–58, Al_2O_3 – 11–20, $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 8–16, CaO – 7–13, MgO – 4–12, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – до 4 [479]. Расплав базальта с

температурой 1400–1450°C пропускают через фильеры с калиброванными отверстиями, получая не менее 200 элементарных волокон (филаментов), после отверждения которых формируется комплексная нить. На нить наносится замасливатель, придающий нити эластичность, необходимую для намотки на бобину и последующей текстильной переработки в ровинг (некрученный жгут из необходимого числа комплексных нитей), сетки, ткани.

В таких структурах, как непрерывные волокна и сформированные из них ткани, филаменты обладают высокими механическими характеристиками: базальтовые волокна имеют прочность при растяжении 2,5–3,5 ГПа, модуль упругости 70–90 ГПа [480]. Нанесение на текстильные структуры металлических покрытий, обычно медью, никелем, кобальтом и их сплавами, позволяет придать им новые электрофизические свойства: электропроводность, магнитные характеристики, способность экранировать электромагнитное излучение, что существенно расширяет область их применения [471]. Так, радиоэкранирующие металлизированные базальтовые материалы используются во внутренних конструкциях и корпусах электронных приборов, линий связи, для индивидуальной защиты объектов и человека от действия электромагнитных полей.

Методика металлизации текстильных структур должна учитывать их специфику. Удельная массовая поверхность текстильных структур может составлять от 0,5–0,8 до нескольких тысяч м²/г. Например, базальтовый ровинг длиной 1 м, состоящий из 16 нитей, в каждой по 200 филаментов диаметром 15 мкм, имеет «геометрическую» (покрываемую) поверхность 0,565 м². Покрытие должно иметь толщину 0,1–1 мкм, но при этом носить филаментарный характер, т.е. образовывать равномерную по толщине, сплошную пленку не только по длине филаментов, но и в местах их переплетения. Процесс нанесения покрытия и само покрытие не должны ухудшать механические свойства филаментов подложки, т.е. необходимая адгезия покрытия к подложке должна достигаться без химического взаимодействия компонентов системы.

Особая сложность нанесения покрытия заключается в высоких значениях плотности загрузки раствора, обусловленных строением текстильной структуры. Гальванические процессы для нанесения металлических покрытий на текстильные базальтовые структуры неприменимы из-за отсутствия электропроводности подложки. Наиболее приемлемой представляется химическая металлизация, т.е. нанесение металлических покрытий в результате автокаталитического восстановления металлов из растворов их солей с помощью различных восстановителей. Эти процессы могут протекать при очень высоких удельных загрузках раствора и образовывать равномерное по толщине покрытие на подложках самой сложной конфигурации. Однако использование высокотемпературных растворов химического никелирования и кобальтирования из-за обильного газовыделения вызывает потерю компактности текстильной нити. Кроме того, покрытие должно содержать минимальное количество неметаллических компонентов для получения высокой электропроводности, что также достигается снижением температуры формирования автокаталитического покрытия.

Классическая химическая металлизация неэлектропроводных подложек предполагает создание первоначального подслоя из частиц металла, обеспечивающего катализ восстановления металла, и включает в себя следующие стадии: 1) обезжиривание и травление поверхности; 2) сенсбилизация, т.е. нанесение подслоя (обычно солей олова), увеличивающего адгезию частиц металла; 3) активирование, т.е. обработка в растворах, обеспечивающих появление на поверхности подложки большого числа центров кристаллизации покрытия (обычно частиц палладия); 4) собственно химическая металлизация: автокаталитическое восстановление металла на сформированных центрах кристаллизации, приводящее к развитию покрытия на всю поверхность подложки и наращиванию его толщины [14].

Операции подготовки базальтовых структур к металлизации можно существенно упростить. Вместо обезжиривания достаточно провести удаление

замасливателя с поверхности базальтовых волокон. Для силоксановых замасливателей это можно сделать выдержкой в кипящей воде в течение 10–15 мин. Травление поверхности можно вообще не проводить, поскольку тканевая структура и шероховатость поверхности филаментов создают подложку с высокой поверхностной энергией, обеспечивающей хорошую адгезию иницирующего слоя. По той же причине не требуется и операция сенсibilизации. Достаточно выдержать текстильную структуру в подкисленном растворе хлорида палладия с концентрацией 0,01–0,05 г/л в течение 5–10 мин и восстановить удерживаемые поверхностью ионы палладия раствором гипофосфита натрия (5–30 г/л) в течение 5–10 мин. Количество образующихся при этом зародышей достаточно, чтобы инициировать автокаталитическое восстановление никеля по всей поверхности текстильной структуры с её постепенным зарастиванием и увеличением толщины покрытия до требуемых величин.

Как указывалось выше, наиболее эффективно осаждение покрытий из низкотемпературных растворов протекает при pH 8–9,5. Однако комплексы, эффективно работающие в слабокислых и нейтральных растворах, в щелочной среде присутствуют в малых количествах, поэтому их использование не даёт удовлетворительного результата. Опробование различных по лигандному составу растворов химического никелирования показало, что большинство известных растворов обеспечивает крайне низкую скорость осаждения. Так, эффективно работающий при высоких температурах глицинатный раствор (0,12 М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,367 М $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,3 М $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; pH 8,5) при 18 °С показал скорость осаждения по стали 0,26 мкм/ч; малонатный раствор (0,12 М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,367 М $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,3 М $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, $1 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; pH 8 аммиаком) – 0,13 мкм/ч, смешанный малонатно-глицинатный раствор (0,18 М $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, 0,13 М $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) при pH 6,5–8,5 – 0,24–0,33 мкм/ч. Использование малонатных комплексов никеля в щелочных растворах неэффективно ввиду их малого содержания.

В таблице 5.2 приведены данные опробования различных по лигандному составу растворов химического никелирования для осаждения никель-фосфорного покрытия при комнатной температуре на базальтовое волокно.

Таблица 5.2. Скорость осаждения на базальтовом волокне в растворах химического никелирования различного состава.

Лиганд	рН	Масса покрытия		
		в г на 1 г подложки	в % к массе подложки	в % к конечной массе
Янтарная кислота	8,3	0	0	0
	13	0,0116	1,16	1,15
Молочная кислота	8,7	0,0871	8,71	8,01
	9,5	0,1020	10,20	9,25
Глицин	6,7	0,0456	4,56	4,34
	7,8	0,1923	19,23	16,13
	8,7	0,1713	17,13	14,62
	10,8	0,0910	9,10	8,34
Тартрат К-На	7,8	0	0	0
Цитрат Na	8,2	0,0220	2,20	2,15
Уксусная кислота	7	0,1582	15,82	13,66
	7,5	0,1251	12,51	11,11
	8	0,0679	6,79	6,36
Сульфосалициловая кислота	8	0,0756	7,56	7,03
	12	0,2058	20,58	17,07
Малоновая кислота	6	0,0103	1,03	1,02
	8,5	0,0507	5,07	4,82
Аммиак	8,5	0,2768	27,68	21,68
	8,9	0,2490	24,90	19,9

Следует отметить, что при металлизации тканевых структур ввиду малой и трудно определяемой толщины покрытий принято оценивать результат осаждения как отношение массы полученного покрытия к начальной массе базальта или к конечной массе металлизированного базальта, выраженное в процентах. Растворы содержали (моль/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,085, лиганд – 0,125, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,3. Время выдержки 30 мин. Плотность загрузки 1,23 г базальтового волокна на 1 л раствора. Температура 18 °С. pH раствора доводился аммиаком. Наибольшую скорость осаждения показал аммиакатно-ацетатный раствор химического никелирования состава (моль/л): Ni^{2+} (в виде сульфата или хлорида) – 0,085, H_2PO_2^- – 0,3, NH_4Cl – 0,5, CH_3COOH – 0,333, NH_3 (25%) до pH 8,6–8,9. Из этого раствора при плотности загрузки 1,22 г базальтового волокна на 1 л раствора осаждалось за 30 мин 0,5–0,6 г никель-фосфорного покрытия, содержащего 1–3 мас.% фосфора, т.е. масса покрытия составила 40–50 % от исходной массы образца и 30–35 % от конечной массы.

Следует заметить, что этот раствор содержит два лиганда: более прочный амминокомплекс и менее прочный комплекс с уксусной кислотой; использование наиболее устойчивых глицинатных или цитратных комплексов не требуется ввиду пониженной склонности растворов, работающих при комнатной температуре, к протеканию объёмной реакции.

С повышением продолжительности обработки прирост массы покрытия увеличивается практически линейно (рис. 5.9). При этом увеличение плотности загрузки существенно снижает скорость осаждения Ni–P покрытия (рис. 5.10).

Замена сульфата никеля на хлорид никеля или введение в раствор эквивалентного количества хлорида натрия позволяет ещё более увеличить скорость осаждения. Однако при этом необходимо поддерживать оптимальное значение pH (рис. 5.11). Оптимальным диапазоном pH является 8,4–8,9 для раствора на основе хлорида никеля и 8,4–9,6 для раствора на основе сульфата никеля.

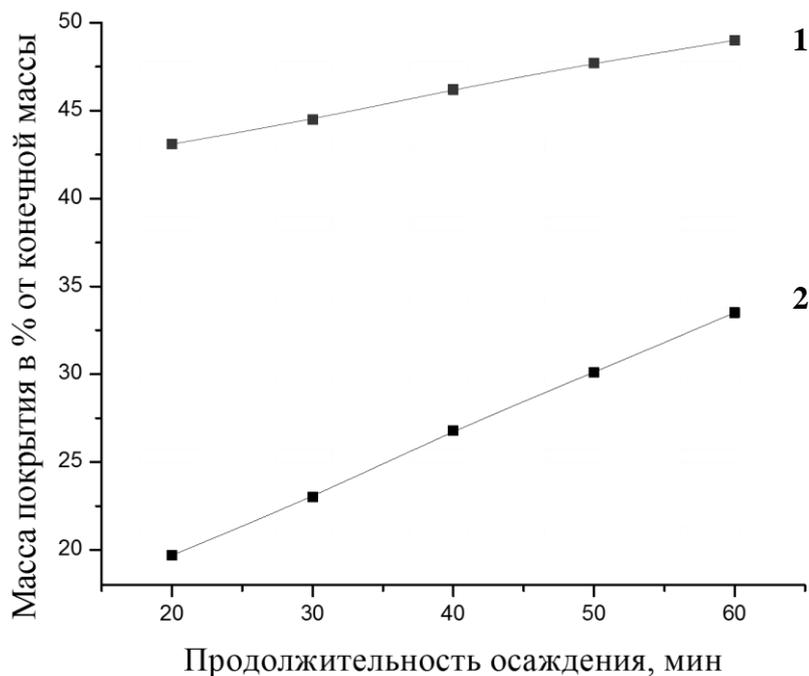


Рис. 5.9. Изменение массы никель-фосфорного покрытия на базальтовом волокне в ходе осаждения: 1 – при плотности загрузки 1,2 г/л; 2 – при плотности загрузки 5 г/л. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,085, H_2PO_2^- – 0,3, NH_4Cl – 0,5, NH_3 – 0,8, CH_3COOH – 0,333. Температура 18 °С, pH 8,5.

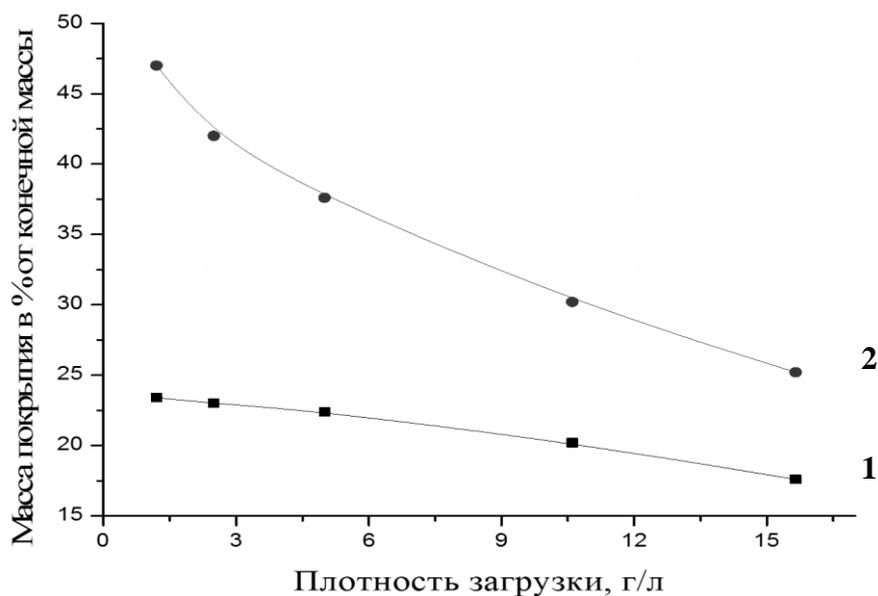


Рис. 5.10. Зависимость массы Ni-P покрытия на базальтовом волокне от плотности загрузки: 1 – при продолжительности осаждения 30 мин; 2 – при продолжительности осаждения 45 мин. Состав раствора – см. рис. 5.9. Температура 18 °С, pH 8,5.

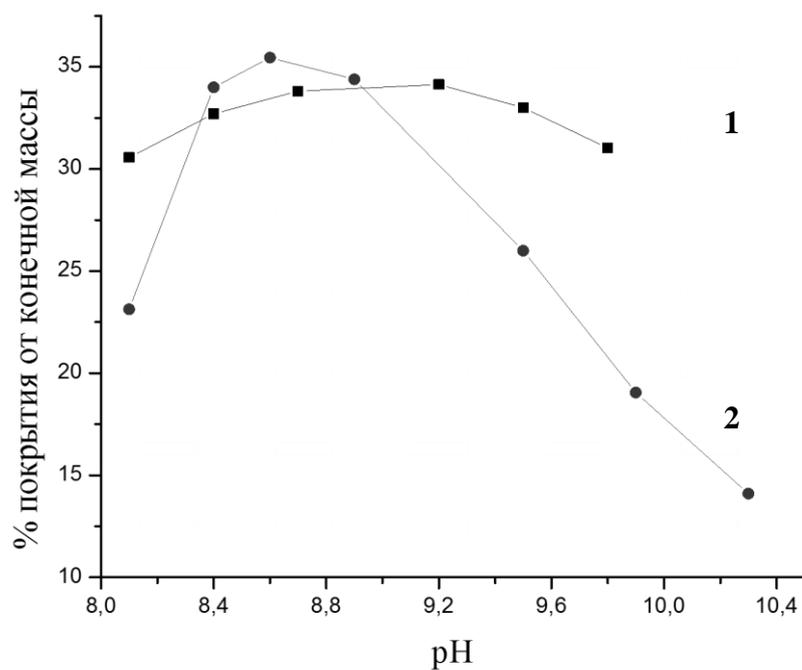
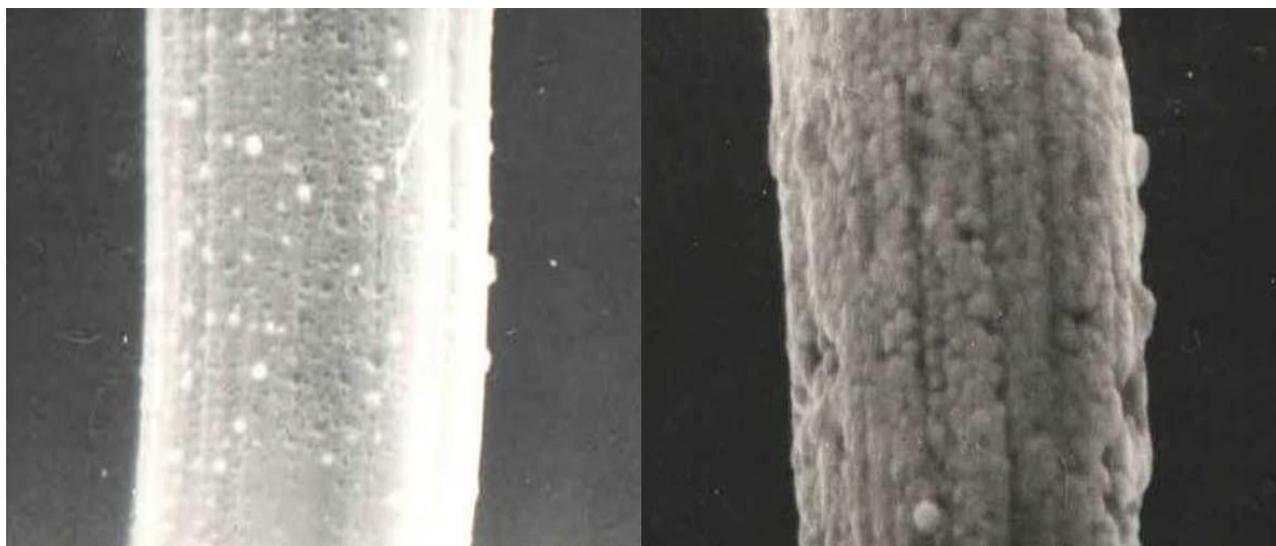


Рис. 5.11. Влияние pH на массу Ni-P покрытия на базальтовом волокне. Состав раствора – см. рис. 5.9; 1 – сульфат никеля, 2 – хлорид никеля. 18 °С, pH 8,5, продолжительность 30 мин, плотность загрузки 1,22 г/л.



а)

б)

Рис. 5.12. Фотография базальтового филамента диаметром 13 мкм с никель-фосфорным покрытием: а) при массе покрытия 25 % от конечной массы; б) при массе покрытия 50 % от конечной массы. Увеличение $\times 7500$.

Необходимо отметить сплошность покрытий, получаемых при металлизации волокна по разработанной технологии. Как показывают микрофотографии поверхности, каждый филамент полностью покрыт слоем никель-фосфорного покрытия (рис. 5.12а). При увеличении толщины покрытие становится менее гладким (рис. 5.12б), а при дальнейшем наращивании толщины могут появиться дендриты.

Физические свойства получаемых покрытий определяются их толщиной и составом. Так, увеличение толщины покрытия повышает его электропроводность (рис. 5.13).

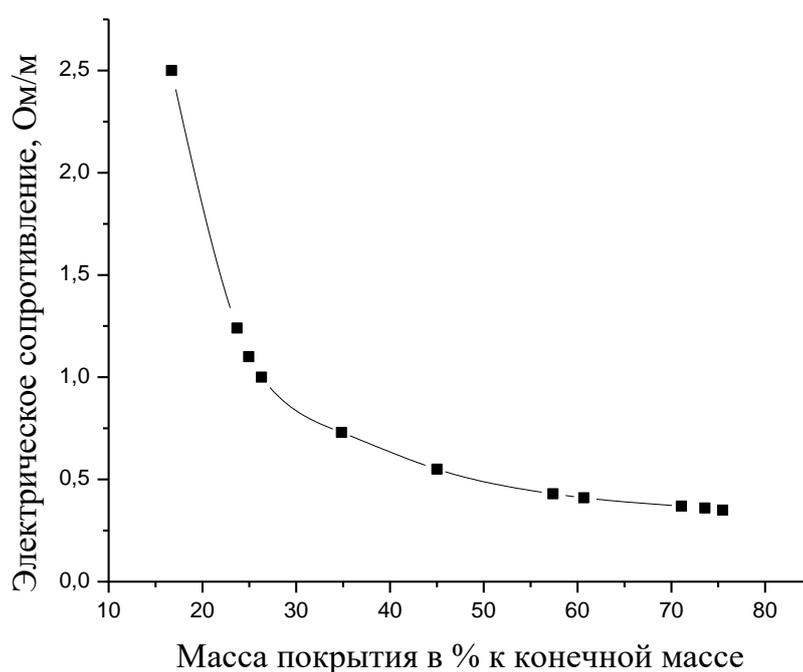


Рис. 5.13. Линейное электрическое сопротивление базальтового волокна с никель-фосфорным покрытием. Состав раствора – см. рис. 5.9. Температура 18 °С, рН 8,5.

Разработанная технология применена и для металлизации базальтовых тканей. При плотности загрузки 3–20 г ткани на 1 л раствора в течение 1–2 ч получены электропроводные никель-фосфорные покрытия, масса которых составляет 30–50% от массы полученного изделия. Поверхностное электрическое сопротивление ткани с 40 мас.% покрытия составляет 4,5 Ом. При этом увеличение продолжительности обработки в растворе никелирования

с 20 до 60 мин уменьшает поверхностное электросопротивление металлизированной ткани в 1,7 раза.

Низкотемпературный раствор химического никелирования позволяет проводить многократное корректирование его состава для сохранения первоначальной скорости осаждения покрытий. Чем выше плотность загрузки базальта, тем быстрее истощается раствор по основным компонентам и тем чаще требуется корректирование его состава.

Благодаря наличию металлической фазы металлизированные базальтовые волокна и ткани могут с высокой эффективностью экранировать электромагнитное поле из-за протекания процессов отражения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ). За эффективность экранирования (SE, shielding efficiency) принимают величину, характеризующую ослабление ЭМИ при прохождении его через материал и измеряемую в дБ. Ослабление на 10 дБ означает, что мощность излучения, прошедшего через материал, уменьшается в 10 раз, на 20 дБ – в 100 раз, на 40 дБ – в 10 тысяч раз, на 60 дБ – в миллион раз.

Эффективность экранирования ЭМИ оценивалась на образцах базальтовой ткани с медным или никелевым покрытием, нанесенным химическим осаждением. Для никелирования был использован представленный выше состав раствора; получены покрытия, содержащие 40 и 50 % по массе от конечной массы изделия. Меднение проводилось в растворе состава (г/л): сульфат меди – 40, тартрат калия-натрия – 170, диэтилдитиокарбамат натрия – 0,01, формальдегид (33%) – 20 мл/л, гидроксид натрия до pH 12,5–13. Этот раствор обеспечил получение качественных медных покрытий; за 30 мин при плотности загрузки 1,22 г базальтового волокна на 1 л раствора осаждалось 0,7–0,8 г медного покрытия, т.е. масса покрытия составила 57–66% от начальной массы образца и 36–40% от конечной массы. Кроме того, были получены покрытия послойным осаждением меди и никеля.

Как видно из данных таблицы 5.3, металлизированные базальтовые ткани с наибольшей эффективностью экранируют ЭМИ в МГц- и ГГц- диапазонах

частот. Наилучшие результаты показали комбинированные покрытия, содержащие слои меди и никеля. Наличие никелевого слоя не только увеличивает магнитную составляющую экранирования, но и предотвращает окисление свежесаженного медного слоя.

Таблица 5.3. Экранирование ЭМИ металлизированными базальтовыми тканями. 1 – 30 МГц – поле ближней зоны: SE(E) – электрическая составляющая поля, SE(H) – магнитная составляющая поля. 30 МГц и более – плоская волна.

Материал	SE(E), дБ	SE(H), дБ	SE, дБ			
	1 - 30 МГц		30 МГц	300 МГц	1000 МГц	15ГГц
Базальтовая ткань	-	-	-	-	-	-
БТ + 50 % Cu	98 - 80	0 - 36	57	50	46	34
БТ + 50 % Ni	82 - 52	0 - 18	38	35	32	25
БТ + 40 % Ni	79 - 49	0 - 17	24	23	21	20
БТ + (35 % Cu + 20 % Ni)	99 - 92	1 - 39	66	63	58	37
БТ + (35 % Cu + 20 % Ni-Co)	91 - 77	0 - 32	50	43	40	32

Металлизированные базальтовые ткани позволяют осуществлять эффективную защиту радиотехнического оборудования и человека от действия электромагнитных излучений, причём они могут заменить более дорогостоящие ткани на углеродной основе (рис. 5.14, 5.15).

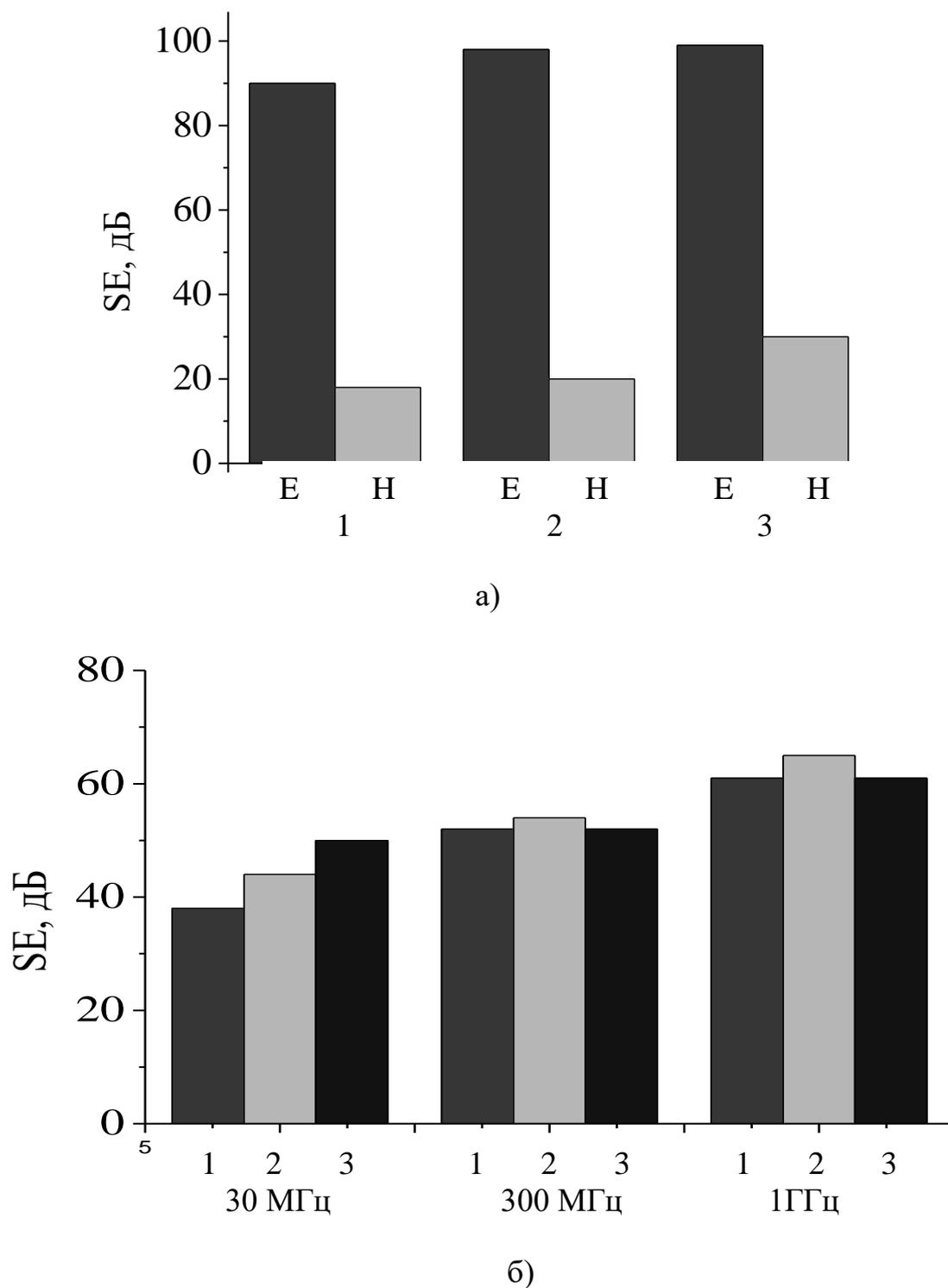


Рис. 5.14. Экранирование ЭМИ в поле ближней зоны (а) и области плоской волны (б) углеродными тканями: 1 – углеродная ткань, 2 – углеродная ткань с медным покрытием (50 % от конечной массы), 3 – углеродная ткань с никелевым покрытием (40 % от конечной массы).

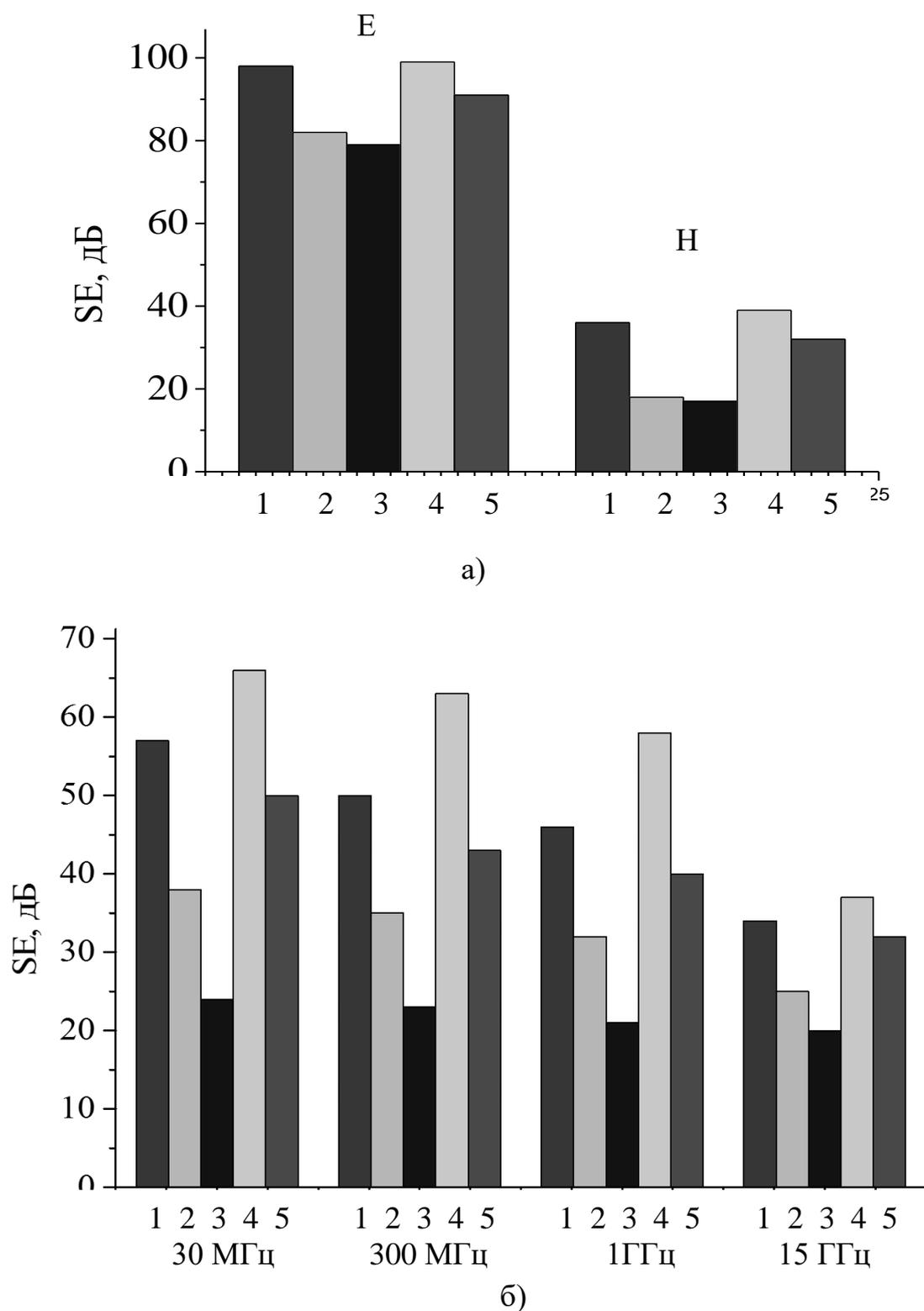


Рис. 5.15. Экранирование ЭМИ в поле ближней зоны (а) и области плоской волны (б) металлизированными базальтовыми тканями: 1 – с 50 % меди, 2 – с 50 % никеля, 3 – с 40 % никеля, 4 – с 35 % меди + 20 % никеля, 5 – с 35 % меди + 20 % никель-кобальтового сплава.

Разработанная технология металлизации неэлектропроводных текстильных структур была применена и для нанесения покрытия на льняные волокна и ткани. Перед осаждением образцы льняной ткани обезжиривались в растворе щелочного химического обезжиривания, затем активировались последовательной обработкой в растворах PdCl_2 и NaN_2PO_2 . Полученные результаты аналогичны данным, полученным при металлизации базальтовых волокон и тканей.

Выводы

1. Экспериментально показано, что растворы химического никелирования работоспособны в широком интервале температур: от 18 до 98 °С, однако снижение температуры приводит к резкому уменьшению скорости осаждения.

2. Показано, что снижение скорости при уменьшении температуры раствора можно компенсировать увеличением одновременно покрываемой поверхности с сохранением высокой производительности процесса, что позволяет существенно снизить удельные затраты энергии на нагрев и поддержание рабочей температуры раствора.

3. Рекомендовано в зависимости от природы подложки и назначения покрытий использовать растворы, работающие при различных температурах: для высокоскоростного наращивания функциональных покрытий с большой толщиной использовать высокотемпературные растворы (80–95 °С); для получения тонкослойных покрытий и обработки материалов, не выдерживающих высокие температуры – среднетемпературные растворы (50–70 °С); для обработки неэлектропроводных материалов с высокоразвитой поверхностью с целью их металлизации – низкотемпературные растворы, работающие при комнатной температуре.

4. Изучено осаждение никель-фосфорных покрытий при температурах 50–70 °С, определены состав раствора и условия осаждения, оптимальные для обработки при таких температурах.

5. Исследованы растворы, работающие при комнатной температуре, выбран оптимальный качественный и количественный состав раствора, изучены функциональные свойства получаемых покрытий и намечены области их применения.

6. Показано, что энергосбережения при автокаталитическом осаждении никель-фосфорных покрытий можно достичь рациональным выбором рабочей температуры раствора в зависимости от назначения покрытий, понижением рабочей температуры при одновременном увеличении плотности загрузки раствора и использованием растворов, состав которых оптимален для работы при данной температуре.

7. При выполнении указанных условий автокаталитическое осаждение никель-фосфорных покрытий требует пониженных удельных затрат энергии на нагрев и поддержание рабочей температуры раствора по сравнению с гальваническим никелированием.

ГЛАВА 6.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Постановка задачи

Экономии материалов и энергии можно добиться не только разработкой более совершенных технологий химического никелирования, но и улучшением эксплуатационных характеристик получаемых покрытий. Совершенствование свойств химических никель-фосфорных покрытий позволяет продлить срок службы изделий, для защиты которых они использованы, и тем самым получить существенную экономию средств на необходимый ремонт и восстановление изношенных деталей, причем не только за счёт собственно операции химического никелирования, но и благодаря меньшим затратам на материалы и изготовление новых деталей взамен неработоспособных.

Химические никель-фосфорные покрытия применяются большей частью для защиты от коррозии и износа. Установлено [1], что по своим антикоррозионным свойствам, твёрдости и износостойкости (особенно после дополнительной термообработки) покрытия, полученные методом химического никелирования, обладают характеристиками более высокими, чем гальванические никелевые покрытия, и соизмеримыми с гальваническими хромовыми покрытиями. Совершенствование защитной способности и износостойкости покрытий может быть достигнуто изменением их состава, а именно введением третьего компонента – металлического (тройные сплавы) или неметаллического (композиционные покрытия с частицами дисперсной фазы).

Оценка возможностей совершенствования свойств химических никель-фосфорных покрытий и продления их срока службы представляется весьма актуальной.

6.1. Получение и свойства тройных сплавов на основе никель-фосфорного покрытия

6.1.1. Тройные сплавы с вольфрамом, молибденом и медью

Для получения тройных сплавов можно использовать рассмотренный выше глицинатный раствор химического никелирования. Если в кислых глицинатных растворах вольфрамат и молибдат-ионы играют роль стабилизаторов, включаясь в покрытие в следовых количествах, то в щелочных растворах, где восстановление никеля затруднено вследствие образования более прочных комплексов, можно получать покрытия, содержащие ощутимые количества легирующих компонентов. Так, введением в раствор, содержащий сульфат никеля, гипофосфит натрия, глицин и ацетат свинца, при рН 7–10 и температуре 80–90 °С вольфрамата или молибдата натрия в концентрации 0,05–0,2 моль/л можно получать полублестящие покрытия тройными сплавами, содержащие до 25 мас.% вольфрама и до 9 мас.% молибдена, от которых можно ожидать повышенной коррозионной стойкости и твердости, присущих легирующим компонентам. Подобные сплавы интересны также тем, что в чистом виде вольфрам и молибден ни электрохимически, ни химически из водных растворов не восстанавливаются.

Количество соосаждающегося с никелем металла определяется различными факторами: концентрациями ионов никеля, гипофосфита, глицина и вольфрамата (молибдата), рН раствора. Как и следовало ожидать, все факторы, затрудняющие восстановление никеля, например, снижение концентрации никелевой соли и увеличение концентрации соли легирующего компонента, способствуют увеличению содержания вольфрама и молибдена в образующемся покрытии. Увеличение рН раствора (рис. 6.1) и концентрации глицина (рис. 6.2) также способствует более интенсивному соосаждению третьего компонента ввиду образования более прочных никелевых комплексов, которые разряжаются с пониженной скоростью. При этом рост содержания

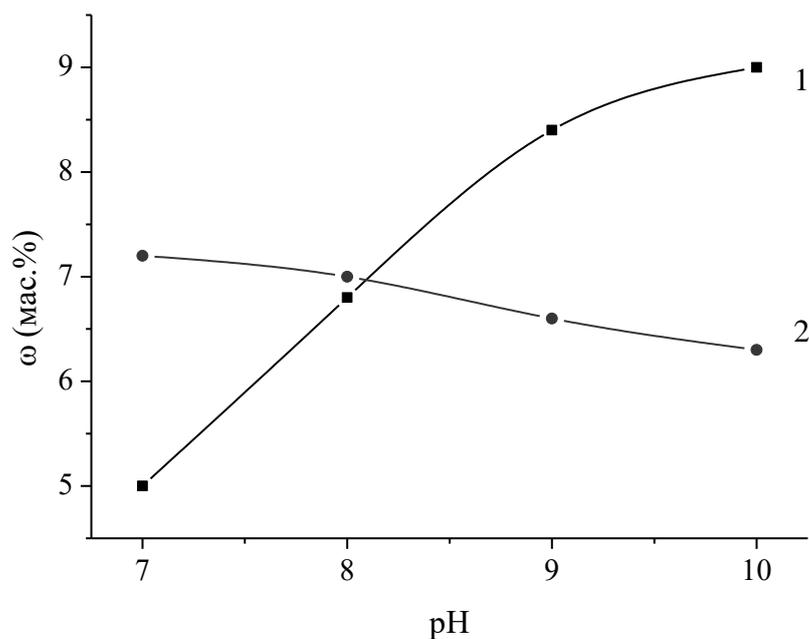


Рис. 6.1. Влияние pH на содержание вольфрама (1) и фосфора (2) в тройном сплаве. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,2, WO_4^{2-} – 0,1, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 1,4 дм²/л.

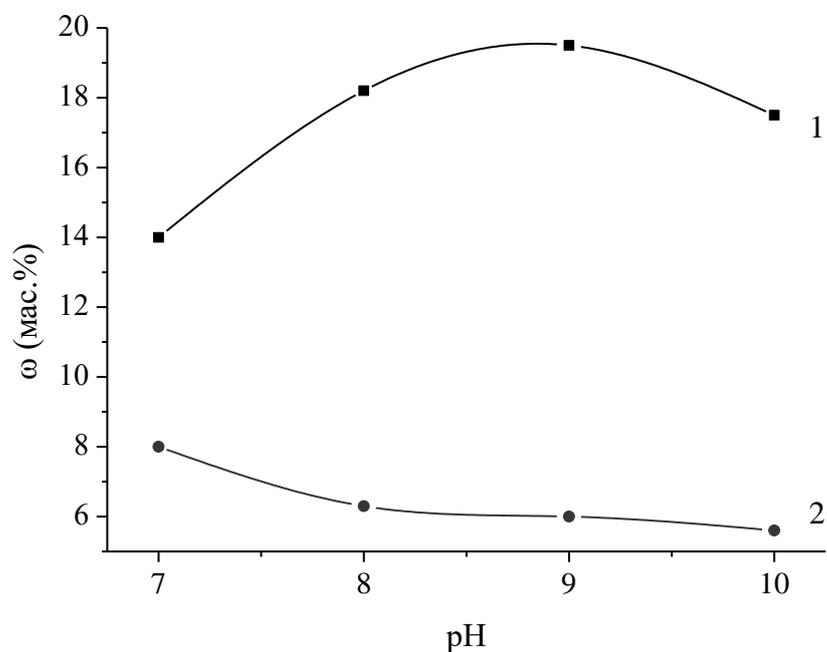


Рис. 6.2. Влияние pH на содержание вольфрама (1) и фосфора (2) в сплаве. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,4, WO_4^{2-} – 0,1, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 1,4 дм²/л.

легирующего металла сопровождается некоторым снижением включения фосфора в осадок; подобный эффект отмечен ранее различными исследователями и объясняется расходом гипофосфита на восстановление третьего компонента [61]. Наибольшие количества вольфрама обнаружены в покрытиях, полученных из слабощелочных глицинатных растворов при рН 8–9.

Скорость осаждения сплава никель-вольфрам-фосфор существенно ниже, чем сплава никель-фосфор, и снижается с ростом рН (рис. 6.3) и концентрации глицина (рис. 6.4).

Похожие закономерности найдены и при осаждении тройного сплава никель-молибден-фосфор. Содержание молибдена в полученных покрытиях несколько ниже, а скорость осаждения несколько выше, чем для сплава никель-вольфрам-фосфор (рис. 6.5 и 6.6).

Хотя возможность получения качественных никель-вольфрам-фосфорных и никель-молибден-фосфорных покрытий из щелочного глицинатного раствора экспериментально подтверждена, применение этой технологии в промышленных масштабах следует признать преждевременным по двум основным причинам: 1) скорость осаждения тройных сплавов в 2–5 раз ниже, чем никель-фосфорных покрытий или никель-фосфорных покрытий, легированных медью, поэтому они могут заменить их только в случае, когда достигается значительный положительный эффект в коррозионных и физико-механических свойствах покрытий; 2) содержание третьего компонента, определяющее характеристики тройного сплава, существенно зависит от состава раствора и меняется не только при длительном его использовании, но и в процессе наращивания покрытий значительной толщины. В связи с этим для стабилизации состава и свойств получаемых сплавов необходима разработка методов периодического или непрерывного контроля за состоянием раствора и корректирования его состава на основании полученных данных. Необходимо заметить, что количество факторов, которые необходимо контролировать при

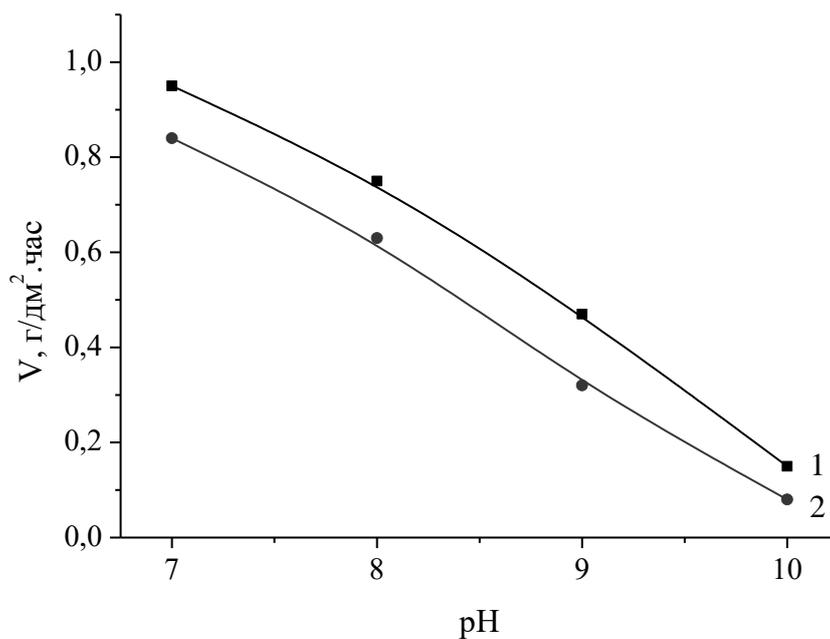


Рис. 6.3. Влияние pH на скорость осаждения сплава никель-вольфрам-фосфор при концентрации глицина 0,2 моль/л (1) и 0,4 моль/л (2). Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, WO_4^{2-} – 0,1, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 1,4 дм²/л.

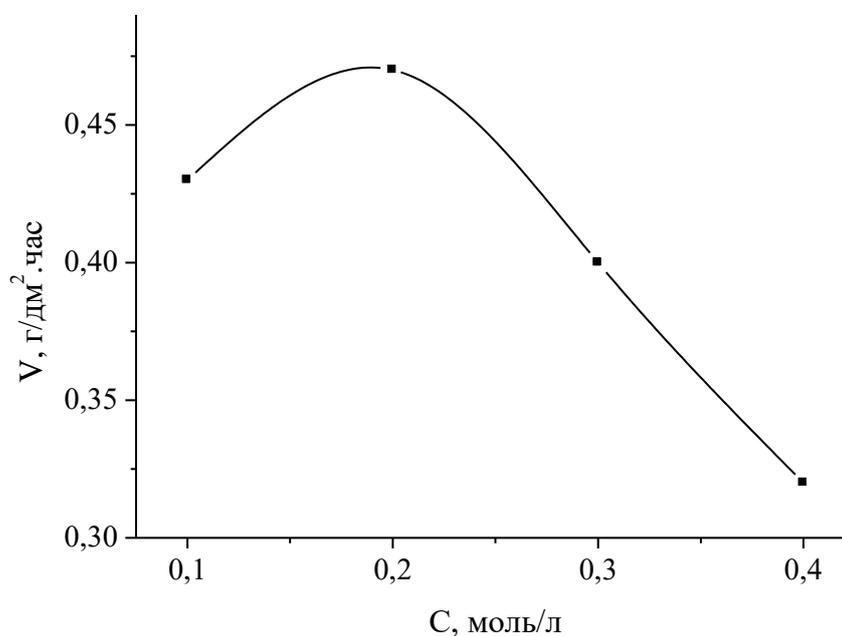


Рис. 6.4. Влияние концентрации глицина на скорость осаждения сплава никель-вольфрам-фосфор. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, WO_4^{2-} – 0,1, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$, pH 9. Температура 90 °С, плотность загрузки 1,4 дм²/л.

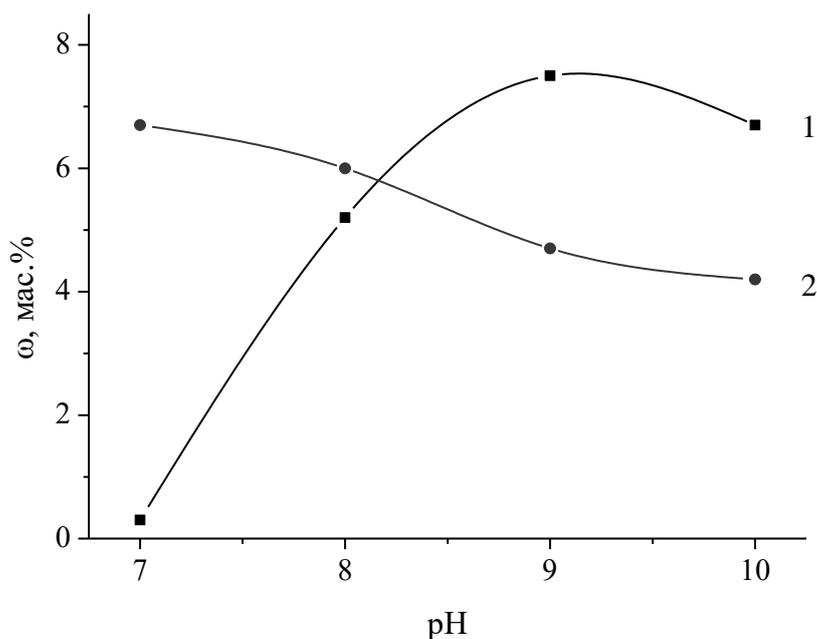


Рис. 6.5. Влияние pH на содержание молибдена (1) и фосфора (2) в сплаве. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,4, MoO_4^{2-} – 0,1, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 1,4 дм²/л.

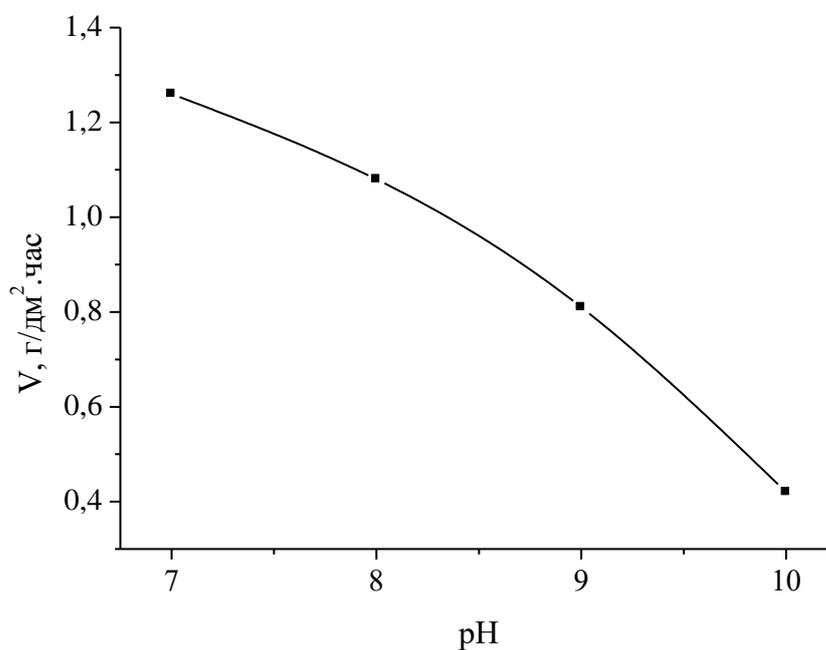


Рис. 6.6. Влияние pH на скорость осаждения никель-молибден-фосфорного сплава. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, глицин – 0,4, MoO_4^{2-} – 0,1, Pb^{2+} – $8 \cdot 10^{-6}$. Температура 90 °С, плотность загрузки 1,4 дм²/л.

длительном осаждении тройного сплава, существенно больше, чем при получении никель-фосфорных покрытий, легированных медью, что затрудняет сохранение первоначального состава раствора при длительном использовании.

Отмеченные недостатки проявляются и при нанесении никель-фосфорных покрытий, содержащих значительные включения меди. Такие покрытия можно получать, проводя осаждение в щелочном глицинатном растворе при pH 7,5–8,5. В этом случае количество соосаждающейся меди можно увеличить до 7–9 мас. %.

На рис. 6.7 приведена зависимость содержания фосфора и меди в покрытии от концентрации ионов меди в слабощелочном глицинатном растворе химического никелирования. С увеличением концентрации меди в слабощелочном растворе растет её включение в покрытие, достигая 8 мас. %. При этом несколько снижается содержание фосфора до уровня 5–6 мас. %.

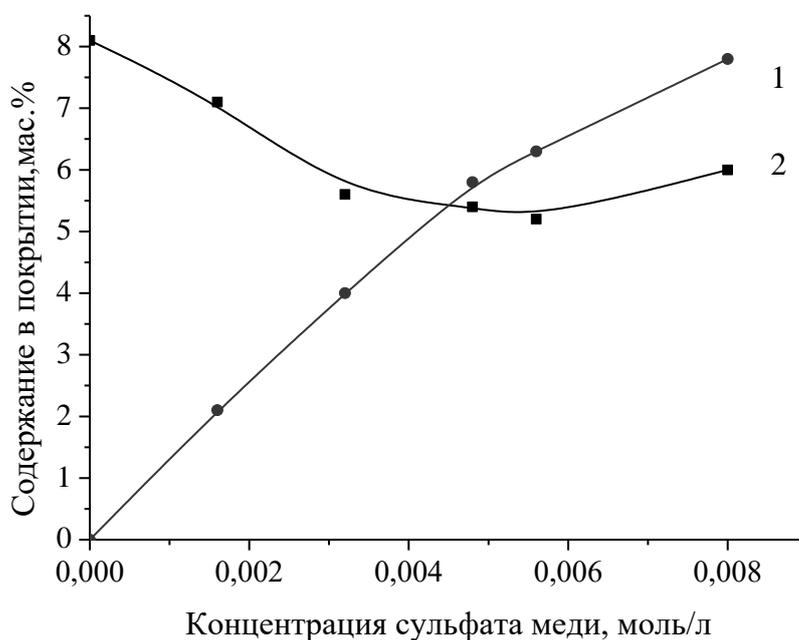


Рис. 6.7. Зависимость содержания меди (1) и фосфора (2) в осаждаемых покрытиях от концентрации ионов меди в растворе. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,4, Pb^{2+} – 0,01, H_3PO_4 – 0,2. Условия: 80 °С, pH 8, 1,5 ч, 0,32 дм²/л.

В щелочных растворах, так же, как и в слабокислых растворах, введение меди до 0,01 моль/л несколько увеличивает скорость осаждения (табл. 6.1 и рис. 6.8). При снижении концентрации никелевого комплекса и дальнейшем увеличении концентрации медного комплекса содержание меди в тройном сплаве можно довести до 20 мас.%, однако такое включение меди в состав тройного сплава сопровождается резким падением скорости осаждения, которое можно объяснить снижением каталитической активности поверхности покрытия, обогащенного медью.

Таблица 6.1. Скорость осаждения покрытия при различных рН.

Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,4, Pb^{2+} – 0,01, H_3PO_4 – 0,2, Cu^{2+} – 0–0, 0016. Температура 80 °С.

рН	Скорость осаждения, мкм/ч	
	без меди	с медью
5,5	16,7	-
7	23	26,5
7,5	23,3	25,3
8	23,5	27
8,5	23,1	25,8

Кроме того, при повышении до 2 г/л (0,008 моль/л) концентрации сульфата меди наблюдается ухудшение качества покрытия – происходит его растрескивание. Включение больших количеств меди (свыше 4%) вызывает также снижение твёрдости покрытий (рис. 6.9). Как будет показано в главе 6.2.2, повышенные концентрации меди негативно влияют и на коррозионную стойкость химических покрытий, по-видимому, из-за увеличения числа макродефектов структуры.

Помимо нежелательного влияния повышенных включений меди на функциональные свойства получаемых покрытий, введение больших количеств

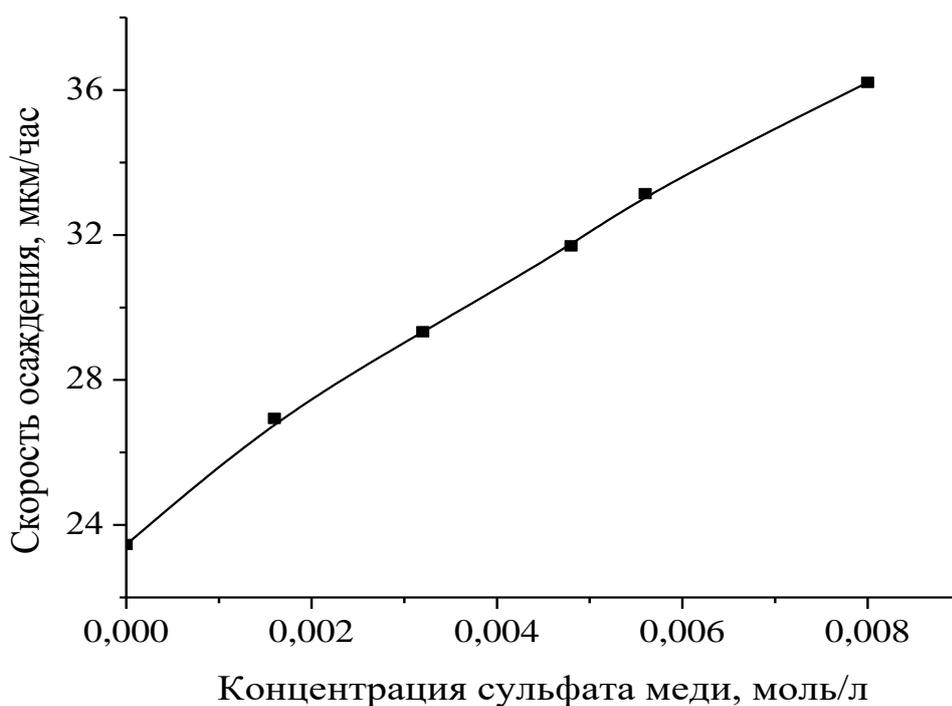


Рис. 6.8. Влияние концентрации сульфата меди в глицинатном растворе на скорость осаждения покрытия Ni–P–Cu. Состав раствора (моль/л): Ni^{2+} – 0,12, H_2PO_2^- – 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,4, Pb^{2+} – 0,01, H_3PO_4 – 0,2. Условия: 80 °С, pH 8, 1,5 ч, 0,32 дм²/л.

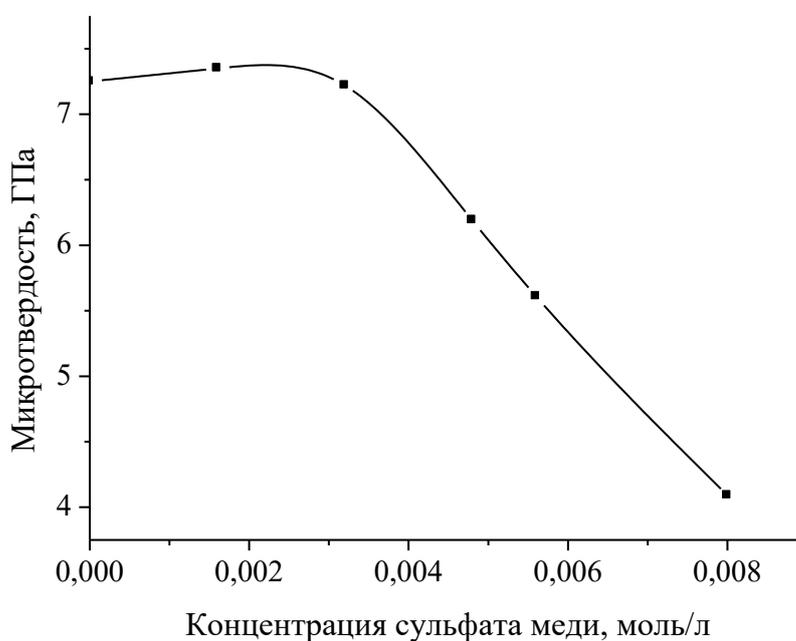


Рис. 6.9. Влияние концентрации сульфата меди в глицинатном растворе никелирования на микротвёрдость получаемых покрытий Ni–P–Cu. Состав раствора и условия – см. рис.6.8.

меди в глицинатный раствор имеет и отрицательный технологический эффект. Так как медь довольно быстро вырабатывается из раствора, при длительном использовании раствора в условиях интенсивного осаждения (повышенных температур, плотностей загрузки и продолжительности обработки) будет изменяться и содержание меди в покрытиях, поэтому затруднительно поддерживать на оптимальном уровне состав покрытий и их функциональные свойства.

Этих недостатков лишен слабокислый (нейтральный) раствор химического никелирования, из которого получают легированные небольшим количеством меди (0,7–1,7 мас.%) покрытия. Их состав стабилен, а следовательно, более стабильны и свойства покрытий, получаемых при длительном использовании раствора. При этом отмечается положительное влияние легирования медью и на скорость осаждения (глава 3), и на свойства получаемых покрытий (глава 6.1.2).

6.1.2. Коррозионная стойкость свежесосаждённых никель-фосфорных покрытий, легированных медью

Известно, что коррозионные свойства никеля, как и других металлов группы железа, определяются наличием на поверхности пассивной оксидной пленки, которая под действием адсорбированных анионов и молекул коррозионной среды может подвергаться локальным пробоям, приводящим к питтинговой коррозии [174, 481]. Сказанное в полной мере относится и к химическим никель-фосфорным покрытиям. Они стойки в различных средах, не содержащих активно адсорбирующихся компонентов, но в присутствии агрессивных анионов, например, хлорид-ионов, подвергаются коррозии. Скорость коррозионного процесса зависит как от состава покрытия (защитная способность увеличивается с ростом содержания фосфора в покрытие [13, 170, 173, 175]), так и от наличия дефектов структуры покрытия (защитная способность повышается при снижении пористости покрытия [4, 8, 175] или

при переходе от внутренних напряжений растяжения к напряжениям сжатия [170]). Коррозионный процесс протекает по дефектам структуры покрытия, распространяясь не только вглубь покрытия, но и вдоль каждого слоя; этому будут способствовать микрогальванические элементы, возникающие между участками с различным содержанием компонентов и соответственно с разным потенциалом. Поскольку состав и структура химических покрытий определяется условиями их получения, коррозионная стойкость никель-фосфорных покрытий зависит от состава раствора химического никелирования и условий осаждения. Включение меди в покрытие изменяет его структуру и состав, поэтому следует ожидать и изменений в коррозионном поведении никель-фосфорных покрытий, легированных медью.

Для определения оптимальных условий получения защитных химических покрытий были проведены ускоренные испытания образцов из стали 30 с покрытиями Ni-P и Ni-Cu-P, полученными в разных условиях и имеющих различный состав и структуру, в подкисленных хлоридных растворах. Обнаружено, что развитие коррозионного процесса сопровождается постепенным образованием точек или язв, а в некоторых случаях появлением в пораженных местах ржавчины – признаков коррозии стальной основы. Основные результаты испытаний сведены в таблицу 6.2.

Все испытанные образцы с покрытиями можно разделить на три группы:

1) У образцов с покрытиями толщиной 12,5–18 мкм с развитыми дефектами структуры (порами) начальный потенциал коррозии составляет $-340 \div -360$ мВ (рис. 6.10, кривая 1); признаки коррозии стальной основы (ржавчина) проявляются уже на 1–2 сутки после начала испытаний, коррозионный потенциал практически не изменяется в ходе испытаний, а потеря массы (после механического удаления продуктов коррозии) характеризует в большей степени коррозию стали, нежели покрытия.

2) У образцов с покрытиями толщиной 15–23 мкм, имеющих сформированную систему закрытых пор, начальный потенциал коррозии

Таблица 6.2. Результаты коррозионных испытаний образцов с Ni-Cu-P покрытиями в подкисленном растворе NaCl.

№ опыта	Толщина покрытия, мкм	Содержание в покрытии, мас. %		Потенциал коррозии, – мВ отн. н.в.э.		Потеря массы образца, мг/м ² .ч
		Cu	P	в начале испытаний	через 400 часов испытаний	
1	15,8	0,47	6,16	292	324	64,3
2	16,7	0,30	8,68	303	317	48,9
3	19,1	0,42	6,64	315	322	46,4
4	20,6	0,27	9,15	303	321	42,7
5	13,8	1,91	5,09	359	369	132,4
6	14,7	2,06	5,35	346	365	93,8
7	16,8	0	8,91	321	348	61,8
8	19,8	0,32	7,73	223	250	44,2
9	21,5	1,31	9,13	199	208	39,1
10	21,6	1,58	7,25	215	221	37,3
11	16,5	0,22	7,68	270	284	47,8
12	22,4	0,62	7,90	208	220	31,6
13	13,2	1,96	6,42	324	345	77,4
14	12,6	1,91	5,30	356	368	106
15	14,8	0,50	5,52	324	341	65,2
16	15,4	0,36	6,04	329	344	78,1
17	16,0	0,69	6,07	329	343	44,7
18	17,2	0,63	6,91	317	325	36,4
19	15,8	0,68	7,73	308	319	32,6
20	17,5	0,71	8,47	304	310	31,6
21	16,7	2,03	8,01	240	252	36,8
22	13,2	2,27	5,19	344	364	90,6
23	14,9	0	9,82	344	349	68,4
24	14,0	0,23	9,16	339	348	73,5
25	17,1	0,75	8,29	305	308	31,3
26	15,2	0,64	8,79	304	311	35,4
27	21,5	1,15	6,12	280	292	39,1
28	12,7	0,41	5,90	340	362	90,7
29	15,5	0,75	9,07	303	320	40,4
30	15,1	0,64	9,28	303	324	42,4
31	19,4	1,27	7,35	258	261	33,4

составляет $-300\div-330$ мВ (рис. 6.10, кривая 2) и по мере продвижения коррозионного процесса по порам вглубь покрытия медленно смещается в сторону более отрицательных значений, что сопровождается небольшим снижением массы образца. Однако при достижении значений потенциала $-350\div-360$ мВ начинается коррозия стали.

3) У образцов с покрытиями толщиной не менее 20 мкм и малодефектной структурой начальный потенциал коррозии составляет $-200\div-300$ мВ (рис. 6.10, кривая 3), и в процессе испытаний его значение медленно изменяется в сторону более отрицательных значений, не достигая критической величины $-350\div-360$ мВ. В этом случае не наблюдается коррозии стальной основы, а убыль массы образца характеризует защитную способность самого покрытия. К этой группе покрытий относятся химические никель-фосфорные покрытия, содержащие до 1,5 мас.% меди.

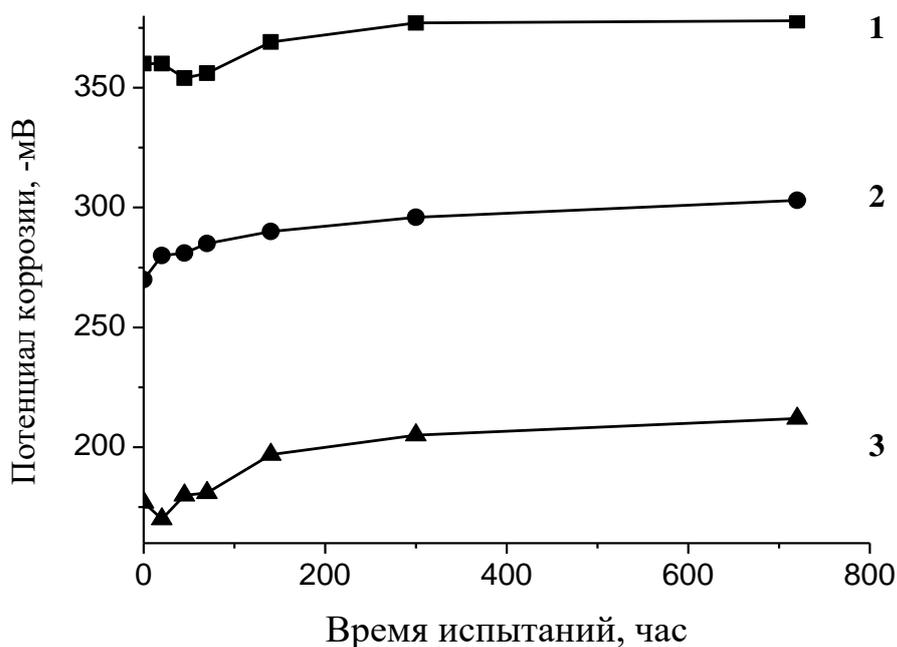


Рис. 6.10. Типичное изменение коррозионного потенциала образцов с покрытиями в процессе испытаний.

Ускоренные коррозионные испытания выявили чёткую корреляцию между потенциалом коррозии образца с покрытием и потерей его массы (рис. 6.11, 6.12). Смещение потенциала коррозии образца в сторону отрицательных

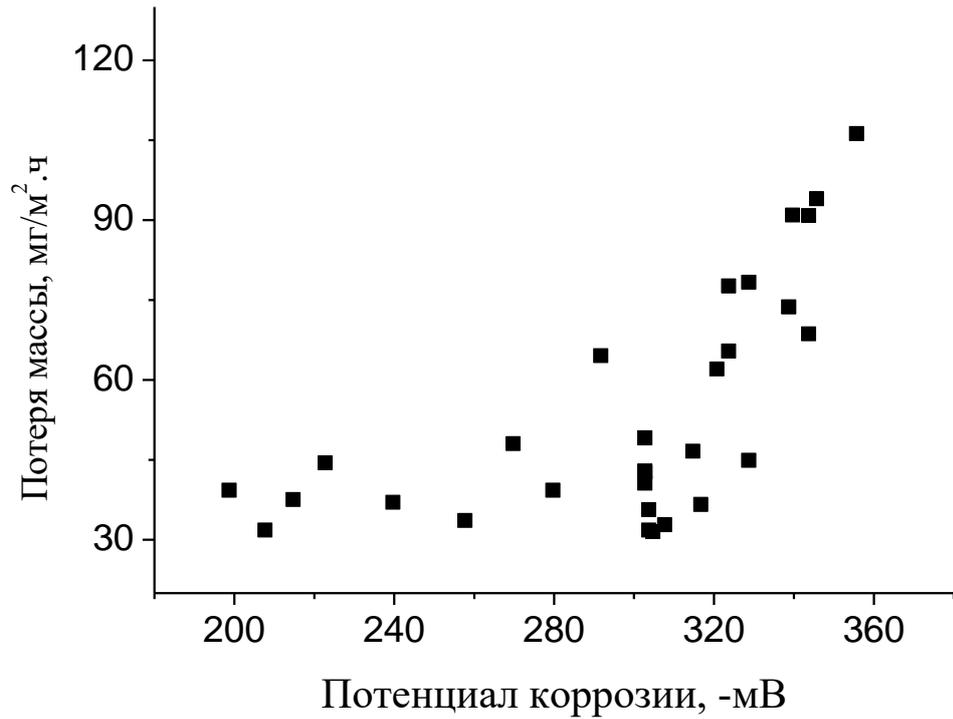


Рис. 6.11. Зависимость скорости коррозии образца с покрытием в подкисленном растворе NaCl от потенциала коррозии в начале испытаний.

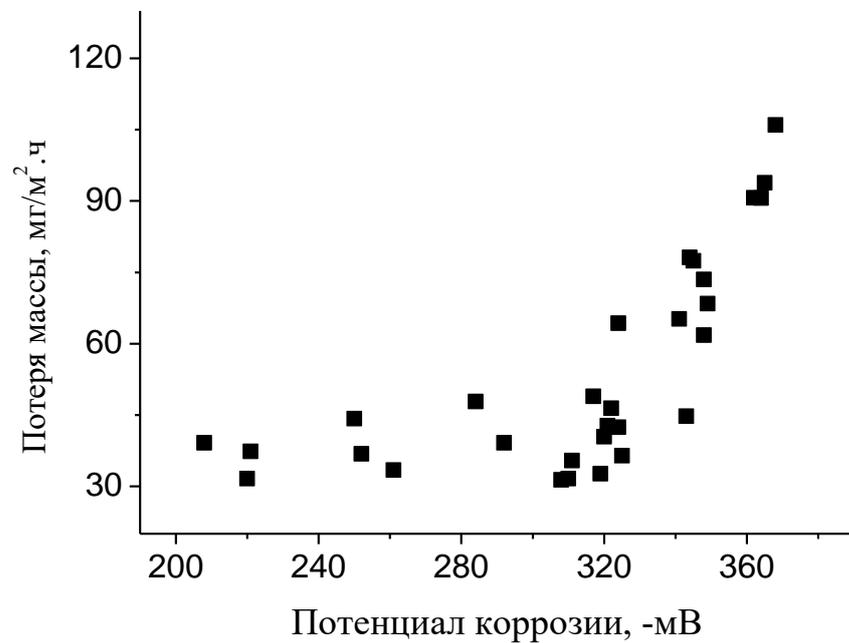


Рис. 6.12. Зависимость скорости коррозии образца с покрытием в подкисленном растворе NaCl от потенциала коррозии через 400 часов испытаний.

значений приводило к резкому возрастанию скорости коррозии. По значению начального потенциала коррозии можно прогнозировать его коррозионное поведение.

Чёткой корреляции между составом сплава и поведением его при коррозии не найдено; потери массы образцов с одинаковым содержанием компонентов покрытия могут отличаться почти в два раза (рис. 6.13, 6.14). По-видимому, определяющим фактором при развитии коррозионного процесса никель-медь-фосфорных покрытий является дефектность их структуры. Вместе с тем нельзя не отметить, что минимальные потери массы при коррозионных испытаниях показали образцы покрытий, содержащих 7–9 мас.% фосфора и 0,5–1,7 мас.% меди. На рис. 6.13, 6.14 отмечены красным цветом результаты образцов с покрытиями, полученными в условиях, рекомендованных для высокопроизводительного осаждения (глава 3); эти образцы отличаются наименьшей пористостью и стабильно высокой коррозионной стойкостью.

Выборка из результатов проведенных испытаний, касающаяся образцов толщиной $20 \pm 0,7$ мкм с содержанием фосфора $7,7 \pm 0,15$ мас.% и различным содержанием меди, представлена на рис. 6.15 и 6.16. Введение меди в состав покрытия приводит к смещению потенциала коррозии в сторону менее отрицательных значений до $-160 \div -270$ мВ и снижению потерь массы образца с покрытием с 61,7 до 37,3 мг/м²·ч (при 1,5 мас.% меди). Дальнейшее увеличение содержания меди в покрытии приводит к смещению потенциала в отрицательную сторону и увеличению скорости коррозии.

Выборка для покрытий толщиной $16 \pm 1,5$ мкм с содержанием меди $0,7 \pm 0,06\%$ и различным содержанием фосфора представлена на рис. 6.17 и 6.18. Наилучшая коррозионная стойкость соответствует содержанию фосфора 7,5–8,5 мас.%.

На рис. 6.19 представлена зависимость скорости коррозии покрытий от содержания в них меди и фосфора. Наибольшую защитную способность проявляют покрытия, содержащие 0,9–1,6 мас.% меди и 7,5–8,5 мас.% фосфора,

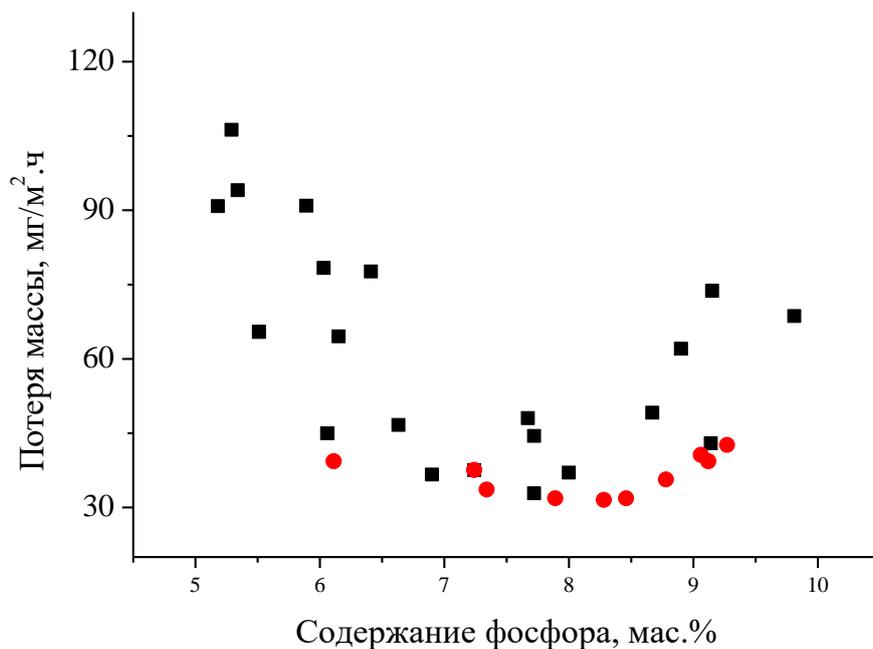


Рис. 6.13. Зависимость скорости коррозии образцов с химическими покрытиями при испытаниях в подкисленном растворе NaCl от содержания фосфора в покрытии.

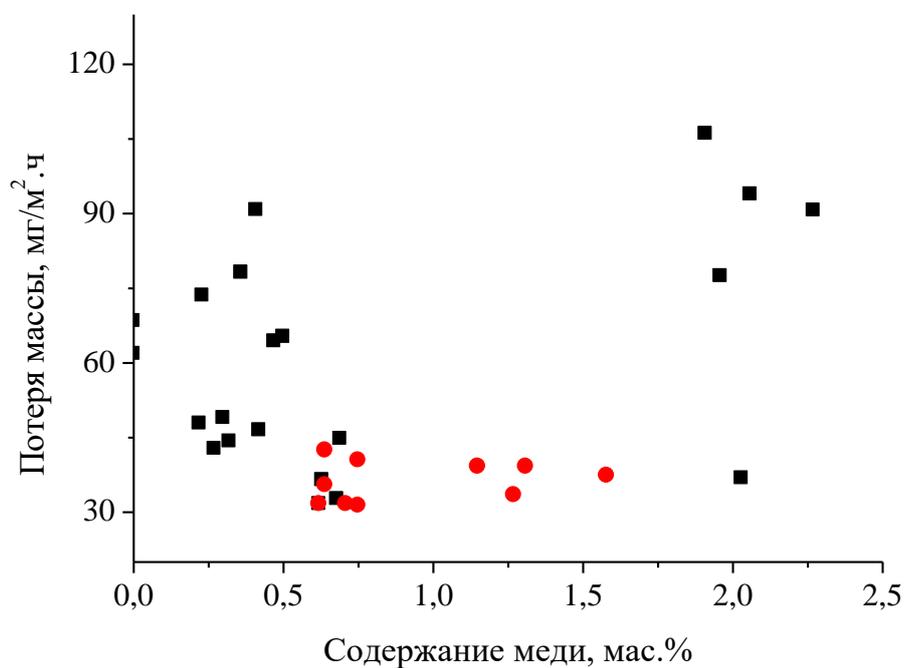


Рис. 6.14. Зависимость скорости коррозии образцов с химическими покрытиями при испытаниях в подкисленном растворе NaCl от содержания меди в покрытии.

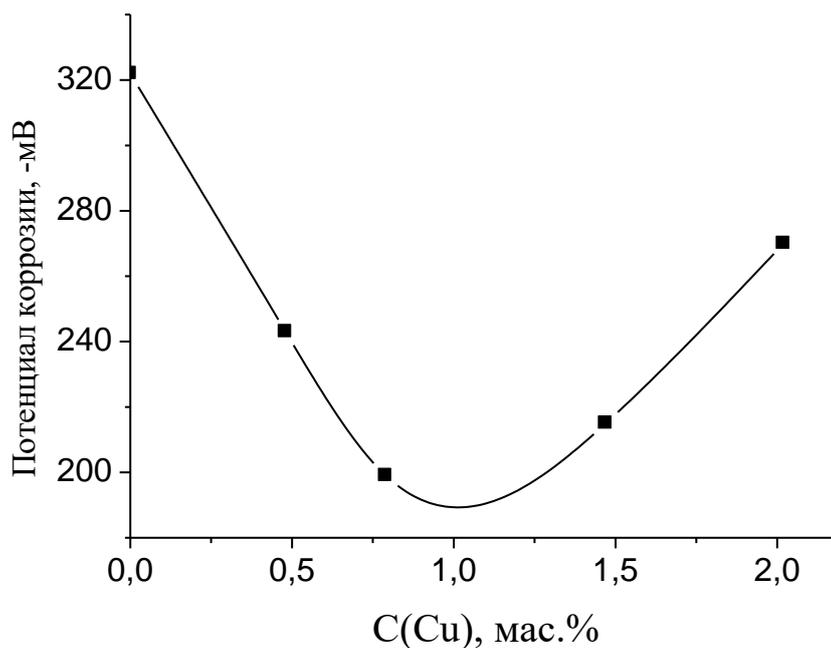


Рис. 6.15. Влияние содержания меди в покрытии, не прошедшем термообработку, на потенциал образца с покрытием при коррозии в подкисленном растворе NaCl (содержание фосфора $7,7 \pm 0,15$ мас.%).

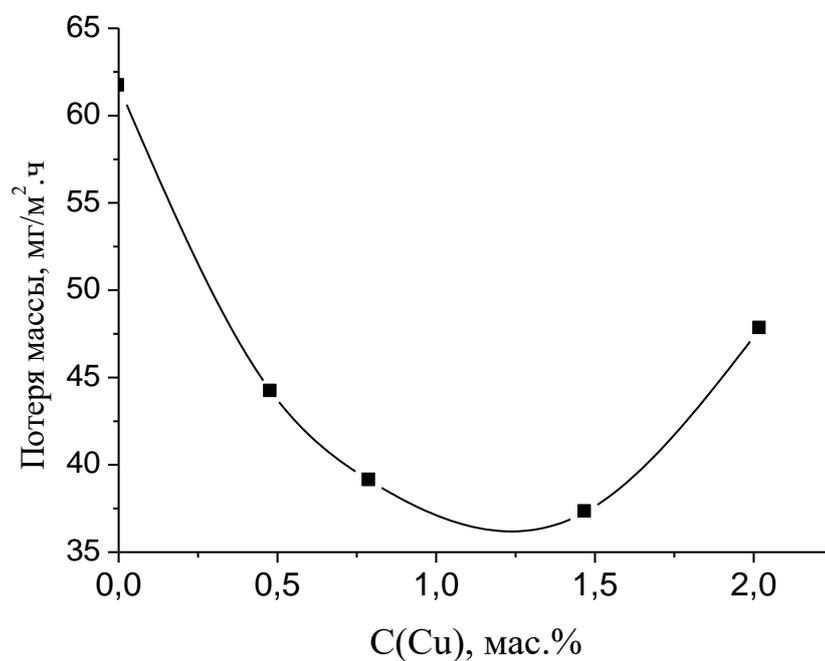


Рис. 6.16. Влияние содержания меди в покрытии, не прошедшем термообработку, на потерю массы образца с покрытием при коррозии в подкисленном растворе NaCl (содержание фосфора $7,7 \pm 0,15$ мас.%).

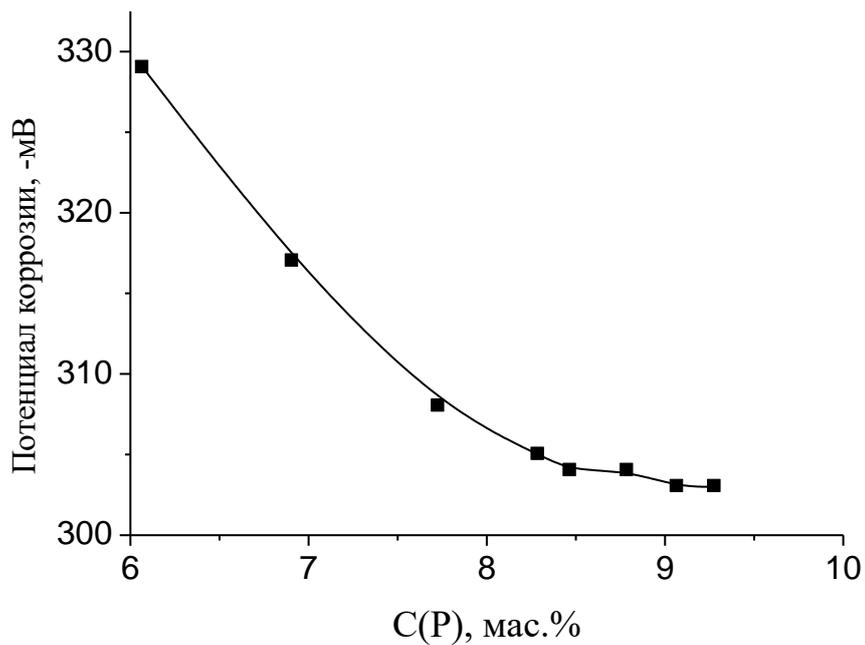


Рис. 6.17. Влияние содержания фосфора в покрытии, не прошедшем термообработку, на потенциал образца с покрытием при коррозии в растворе NaCl.

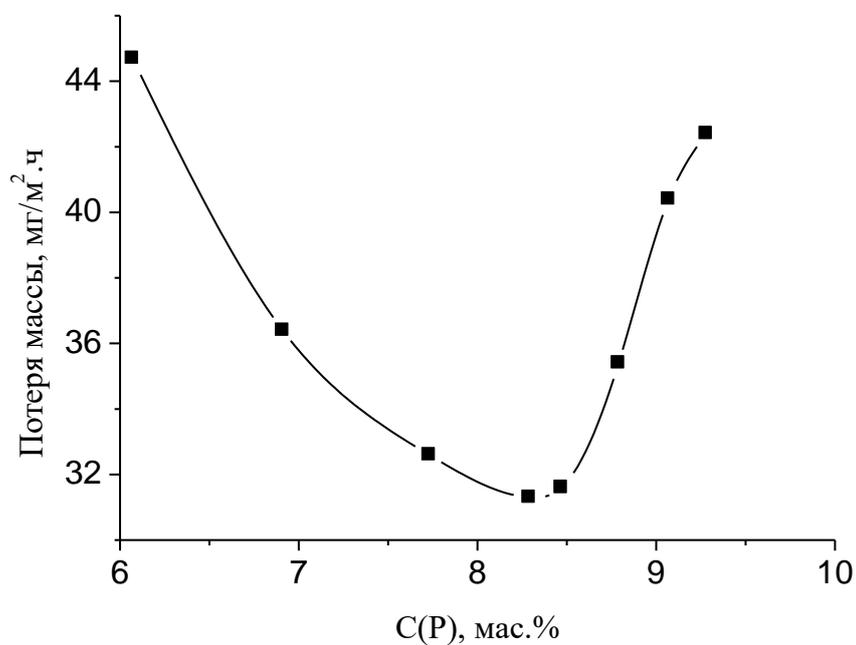


Рис. 6.18. Влияние содержания фосфора в покрытии, не прошедшем термообработку, на потерю массы образца с покрытием при коррозии в растворе NaCl.

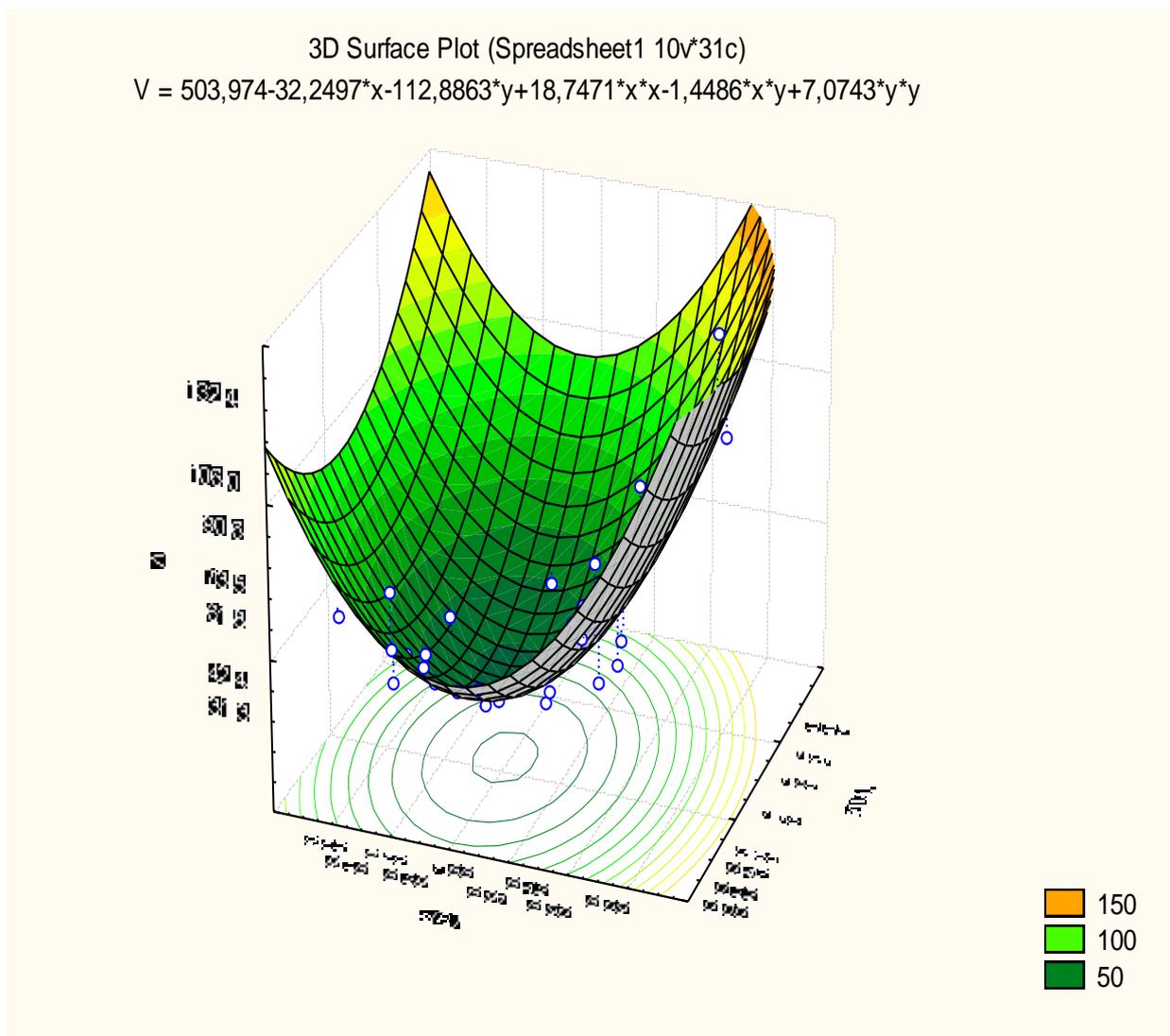


Рис. 6.19. Зависимость скорости коррозии нетермообработанных покрытий сплавом Ni-P-Cu от содержания меди и фосфора.

причём область, близкая к минимуму скорости коррозии, довольно пологая, но при выходе за пределы указанного интервала концентраций легирующих компонентов скорость коррозии резко возрастает.

Эти данные находятся в противоречии с результатами исследователей [174, 175], изучавших влияние содержания фосфора в никель-фосфорных покрытиях на их коррозионную стойкость и определивших, что с ростом содержания фосфора в покрытии снижается его пористость и увеличивается его защитная способность. По-видимому, присутствие меди в покрытии меняет эту закономерность. Можно предположить, что основная роль в развитии

коррозионного процесса принадлежит дефектам структуры покрытия (порам), а не его количественному составу. Поскольку включение меди в покрытие приводит к сглаживанию поверхности, макродефектность структуры снижается, что и сказывается положительно на защитной способности.

Накопление меди в покрытии до 1,5 мас.% практически не влияет на включение в покрытие фосфора, однако дальнейшее введение меди в покрытие снижает содержание в нем фосфора, увеличивает дефектность структуры и способствует повышению скорости коррозии. По-видимому, в процессе ускоренных испытаний механизм коррозии никель-фосфорного покрытия не претерпевает принципиальных изменений при введении в покрытие до 1,5 мас.% меди, т.е. анодами служат устья пор, а катодами – поверхностный слой никелевого сплава. Дополнительным препятствием на пути коррозионного процесса служит слоистость покрытия, поскольку слои с различным содержанием фосфора и меди должны создавать микрогальванические элементы, задерживающие развитие очага коррозии. Повышение коррозионной стойкости никель-фосфорных покрытий легированием их небольшим количеством меди можно объяснить: 1) повышением термодинамической устойчивости материала покрытия за счет введения менее активного компонента – меди; 2) снижением количества дефектов в покрытии; 3) затруднением катодного процесса выделения водорода на поверхности, обогащенной медью – металлом с относительно высоким перенапряжением выделения водорода. Однако дальнейшее увеличение содержания меди вызывает изменения структуры покрытия, которые выражаются в увеличении числа несквозных пор, не определяемых методом ферроксильной пробы. Увеличение включений фосфора должно приводить к более эффективному протеканию катодной составляющей коррозионного процесса, поскольку фосфор является материалом с низким перенапряжением водорода, а оно снижается по мере увеличения содержания фосфора в покрытии [175].

Таким образом, влияние макродефектов структуры на поведение при

локальной коррозии никель-фосфорного покрытия, легированного медью, более существенно, чем изменение его состава. Последнее проявляется в той мере, в какой изменение содержания легирующих компонентов связано с образованием дефектов структуры. Как показали испытания, пористость химических покрытий с включениями меди меньше, чем покрытий без меди той же толщины, и такие покрытия полностью беспористы при меньшей толщине (таблица 6.3).

Таблица 6.3. Пористость химических покрытий.

Толщина покрытий, мкм	Содержание в покрытии, мас.%		Пористость, точек/см ²
	Cu	P	
6	0	7,05	4,78
	0,5	8,15	2,14
	0,9	6,82	1,63
	1,47	7,23	1,98
10	0	6,96	1,12
	0,43	8,5	1,36
	0,9	6,81	0,6
	2,21	8,65	1,2
12,5	0	7,02	0,15
	1,49	7,89	0

Следует отметить, что ферроксильная проба дает сведения только об открытых порах. Система дефектов в структуре покрытия, по-видимому, более сложна и наряду с открытыми порами включает в себя также постепенно зарастающие в процессе формирования осадка поры, причем число и структура таких дефектов зависят от условий осаждения покрытия. Так, отмечено, что на Ni-P покрытиях, полученных с наибольшей скоростью, пористость максимальна [175]. Однако легирование медью позволяет получать малопористые покрытия с высокой скоростью. Покрытия, полученные из высокопроизводительного глицинатно-малонатного электролита (глава 3),

имеют пониженную пористость и содержание фосфора и меди в количестве, соответствующем максимальной коррозионной стойкости. В условиях ускоренных коррозионных испытаний, описанных выше, потеря массы образцов с такими покрытиями составила $33,2 \pm 3,5$ мг/м²·ч

6.1.3. Влияние термообработки на коррозионную стойкость никель-фосфорных покрытий, легированных медью

Как известно [168,169], термообработка химических никель-фосфорных покрытий повышает их коррозионную стойкость, причем наибольший эффект дает термическая обработка при температурах 600–750 °С.

Для химических никель-медь-фосфорных покрытий с небольшим содержанием меди наблюдается аналогичный эффект (таблица 6.4).

Таблица 6.4. Коррозионная стойкость покрытий, термообработанных при различных температурах ($15 \pm 0,4$ мкм).

Покрытие	Температура обработки, °С	Потеря массы, мг/м ² ·ч
Ni–P (7 %)	25	68,3
	200	69,0
	400	60,8
	600	47,3
Ni–P (6,8 %)–Cu (0,9 %)	25	60,4
	200	61,2
	400	53,7
	600	44,5

Ускоренные коррозионные испытания покрытий, осаждённых в одинаковых условиях, но выдержанных при различных температурах на воздухе в течение 1 часа, показали, что максимальной стойкостью обладают покрытия после высокотемпературной термообработки. Прогрев при

температуре свыше 600 °С изменяет структуру покрытия и снижает пористость покрытий (практически беспористыми оказались образцы начиная с толщины 10 мкм). Дальнейшим испытаниям были подвергнуты образцы с покрытиями, термообработанными на воздухе в течение 1 часа при температуре 600 °С. Покрытия осаждались в разных условиях и имели различную толщину, состав и структуру. Основные результаты испытаний сведены в таблицу 6.5.

Таблица 6.5. Результаты коррозионных испытаний образцов с Ni–Cu–P покрытиями в подкисленном растворе NaCl.

№ опыта	Толщина покрытия, мкм	Содержание в покрытии, мас. %		Потенциал коррозии, – мВ отн. н.в.э.		Потеря массы образца с покрытием, мг/м ² .ч
		Cu	P	в начале испытаний	через 400 часов испытаний	
1	24,8	1,47	8,16	322	294	50,4
2	21,7	0,30	8,88	342	315	46,2
3	25,1	0,42	7,64	347	297	48,4
4	22,6	0,57	9,25	344	306	51,2
5	20,8	1,71	5,19	299	196	36,8
6	20,7	1,66	7,95	321	248	44,7
7	21,8	0,56	6,91	317	221	36,4
8	19,8	0,62	7,73	342	306	34,6
9	24,5	1,41	8,15	322	237	35,3
10	23,0	1,48	7,85	309	213	34,7
11	24,2	0,42	7,58	323	189	36,3
12	23,6	0,51	7,80	293	171	29,0
13	22,2	1,66	6,24	331	212	48,5
14	20,6	1,61	6,30	331	248	48,5
15	20,8	0,50	5,57	316	184	17,9
16	19,7	0,56	6,07	329	216	44,7
17	16,9	2,11	8,35	364	342	56,6
18	14,2	2,15	8,58	345	319	54,8

19	14,8	0,69	7,94	356	326	57,3
20	13,5	0,71	8,19	352	302	52,0
21	14,7	2,23	8,33	350	306	53,7
22	13,5	2,21	8,19	319	291	42,4
23	14,4	0,73	8,99	325	285	40,4
24	13,6	0,76	8,79	304	273	35,4
25	15,7	2,23	8,87	302	287	36,6
26	14,0	2,11	9,00	314	291	47,2
27	15,7	0,79	9,28	303	235	42,4
28	16,9	0,71	8,47	301	260	31,6
29	15,2	2,20	8,87	297	283	37,4
30	15,0	2,26	9,29	288	259	42,1
31	15,0	0,71	8,29	320	274	31,3
32	14,9	0,76	8,35	316	295	40,1
33	24,3	0,84	5,29	257	224	27,3
34	8,5	2,71	11,10	325	334	64,3
35	20,2	1,11	7,29	309	274	51,6
36	20,9	1,08	6,72	200	225	26,6
37	20,6	1,10	8,40	288	229	45,0
38	17,5	1,26	5,74	238	211	44,2
39	21,0	2,22	7,83	263	233	47,3
40	20,8	0	7,42	298	257	45,6
41	21,8	1,07	7,19	246	231	45,0
42	18,8	1,21	8,12	225	231	42,4
43	20,2	1,14	7,46	299	273	44,2
44	20,7	1,08	7,70	257	247	46,5
45	21,0	1,12	7,75	267	229	48,4
46	20,7	1,12	7,45	270	243	44,8

Термическая обработка на воздухе приводит к увеличению массы покрытия. Привес покрытия в процессе термообработки составляет от 0,3 до 1,7 % его массы. При этом поверхность окрашивается в различные тона, что

указывает на окисление поверхностного слоя покрытия. Привес покрытий на образцах одной серии, полученных в одинаковых условиях, при одинаковой термической обработке может иногда отличаться в 2–3 раза. Поскольку химическое покрытие состоит из перемежающихся слоев с различным содержанием фосфора и меди, то и состав и масса поверхностной пленки, получаемой при термической обработке, зависит не от средних показателей по всей толщине покрытия, а от состояния и состава поверхности данного образца в момент завершения осаждения. Этим можно объяснить и существенный разброс данных по коррозионной стойкости образцов покрытий, полученных и термообработанных в одинаковых условиях, который достигает иногда 20 %.

Наличие поверхностного слоя, сформированного при термообработке, сказывается и на поведении образцов с покрытиями в процессе ускоренных коррозионных испытаний. Начальный потенциал коррозии образцов с термообработанными покрытиями Ni–Cu–P располагался в области $-200 \div -350$ мВ, т.е. был более отрицателен, чем потенциал покрытий, не прошедших термообработку (рис. 6.20, кривая 1). В процессе испытаний потенциал смещается в сторону менее отрицательных значений; этот эффект составляет от 20 до 130 мВ для разных покрытий толщиной 20–25 мкм, и сопровождается минимальной потерей массы. Для части образцов с толщиной 14–16 мкм (рис. 6.20, кривая 2) после достижения некоторого наименее отрицательного значения потенциал начинал смещаться в обратном направлении – в сторону более отрицательных значений; эти образцы показали наибольшую потерю массы. Такие потери, отмеченные для образцов, чей потенциал достигает области $-330 \div -360$ мВ, связаны с коррозией стальной основы.

Необходимо отметить, что число очагов коррозии (точек) на термообработанных образцах покрытий существенно меньше, чем на образцах, не подвергнутых термообработке, что можно связать с появлением дополнительного защитного слоя в ходе термообработки. Однако никакой корреляции между изменением массы образца в ходе термообработки и его

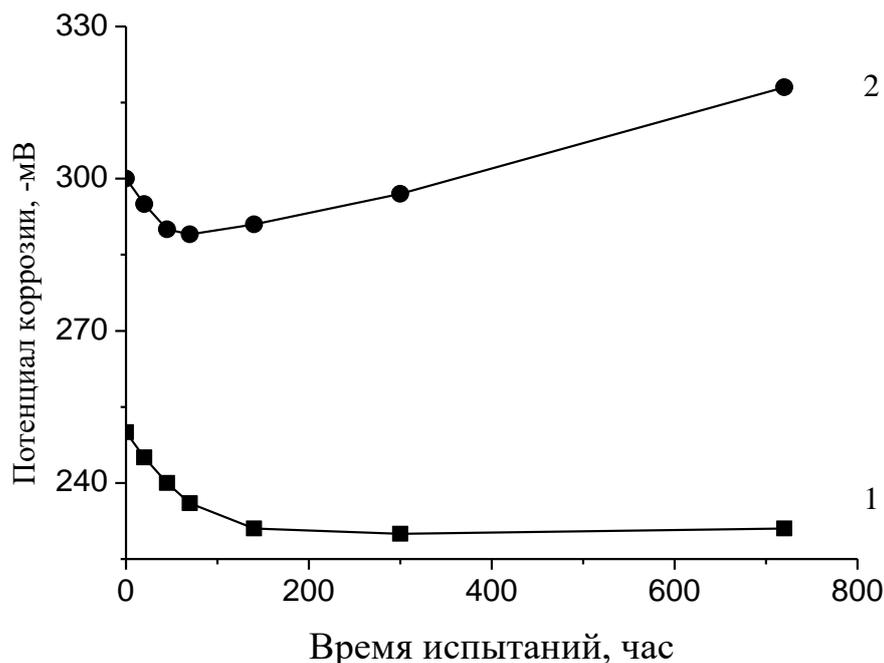


Рис. 6.20. Изменение потенциала термообработанного образца с покрытием Ni–P–Cu в процессе испытаний в подкисленном растворе NaCl.

коррозионным поведением не обнаружено.

При этом, в отличие от свежесосаждённых покрытий, значение начального потенциала коррозии не позволяет прогнозировать дальнейшее поведение термообработанного образца в ходе испытаний (рис. 6.21). По величине потенциала коррозии спустя 400 часов после начала испытаний (рис. 6.22) можно сделать прогноз только для сильно корродирующих покрытий.

Убыль массы в ходе испытаний термообработанных покрытий, полученных в различных условиях, составляет от 19,9 до 64,3 мг/м².ч (в среднем 45,2 мг/м².ч), а для химического никель-фосфорного покрытия – 45,6 мг/м².ч. Для покрытий, полученных в условиях высокоскоростного осаждения, отмечена потеря массы 24–40 мг/м².ч (рис. 6.23, 6.24, отмечены красным цветом).

Наибольшую коррозионную стойкость в условиях ускоренных испытаний показали термообработанные покрытия, полученные из раствора с высоким содержанием никелевого малонатного комплекса и пониженным содержанием

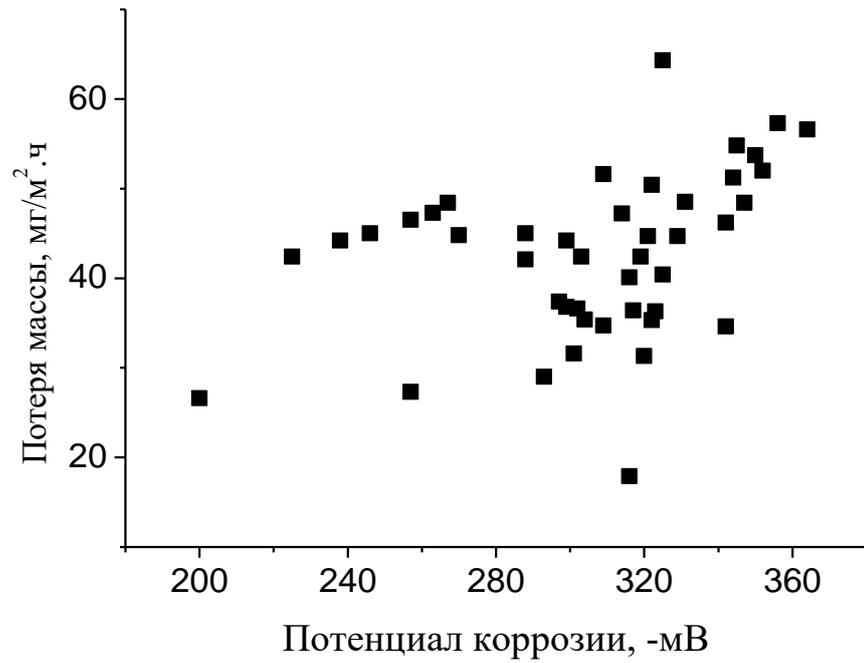


Рис. 6.21. Зависимость скорости коррозии образцов с термообработанными покрытиями Ni–Cu–P от потенциала коррозии в начале испытаний.

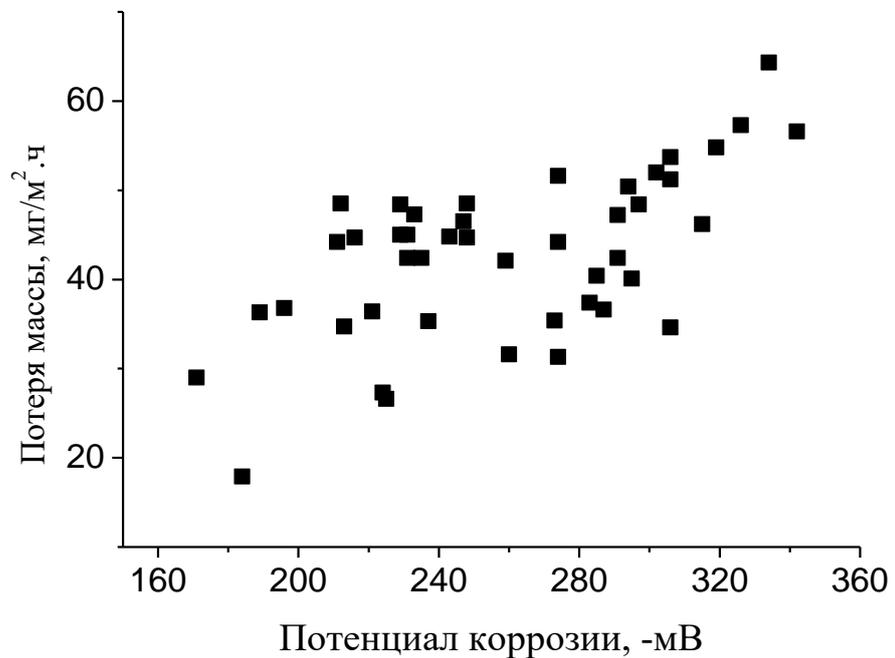


Рис. 6.22. Зависимость скорости коррозии образцов с термообработанными Ni–Cu–P покрытиями от потенциала коррозии через 400 часов испытаний.

гипофосфита и соли меди. Эти покрытия содержали 5,3–6,8 мас.% фосфора и 0,5–1,2 мас.% меди. Однако корреляция между скоростью коррозии термообработанных покрытий и их составом, отмеченная для свежееосажденных покрытий, для осадков после термической обработки отсутствует (рис. 6.23, 6.24). Если для покрытий без термообработки увеличение содержания фосфора до 7,5–8,5 мас.% благоприятно сказывается на их коррозионной стойкости, то для покрытий после отжига наименьшие поражения отмечены в тех случаях, когда они содержат 5,3–6,8 мас.% фосфора и 0,5–1,2 мас.% меди. Однако четкой зависимости скорости коррозии от содержания фосфора и меди, обнаруженной для нетермообработанных покрытий, в данном случае не отмечено. Очевидно, средние показатели содержания компонентов сплава по всей толщине покрытия не могут определять его коррозионное поведение; важнее реальное содержание легирующих элементов в поверхностном слое покрытия, которое определяет количество очагов коррозии и скорость их развития. При осаждении покрытий значительной толщины (свыше 20 мкм) без постоянной корректировки состава электролита вследствие истощения раствора по источникам фосфора и меди может наблюдаться и пониженное содержание этих элементов в поверхностном слое получаемого покрытия. Однако решающим фактором для повышения защитной способности покрытий после термообработки является снижение их дефектности, происходящее вследствие изменения структуры покрытия, в котором формируется фаза фосфида никеля и изменяются параметры кристаллической решетки никеля.

Обнаруженные отличия в закономерностях коррозии никель-медь-фосфорных покрытий до и после термообработки свидетельствуют о различиях в механизме коррозионного процесса. Ввиду того, что поверхностная пленка является неудовлетворительным катодным материалом, роль катодов могут выполнять: 1) включения металлоподобного фосфида никеля, оформившиеся в виде отдельной фазы при термической обработке покрытия; поскольку в этом случае выделение водорода на катодных участках происходит в порах осадка,

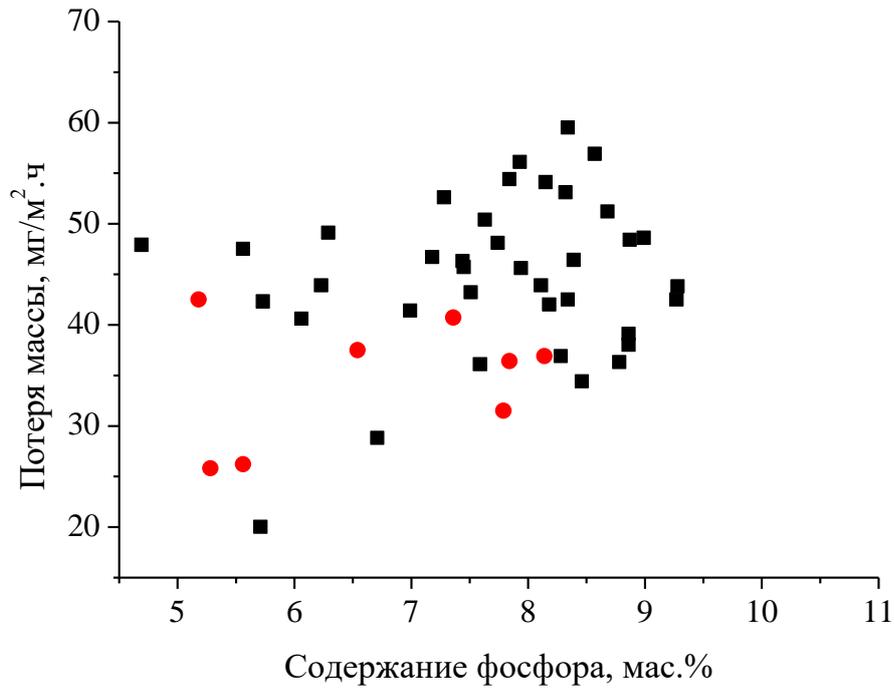


Рис. 6.23. Зависимость потери массы термообработанных образцов с покрытием Ni–P–Cu от содержания в нем фосфора.

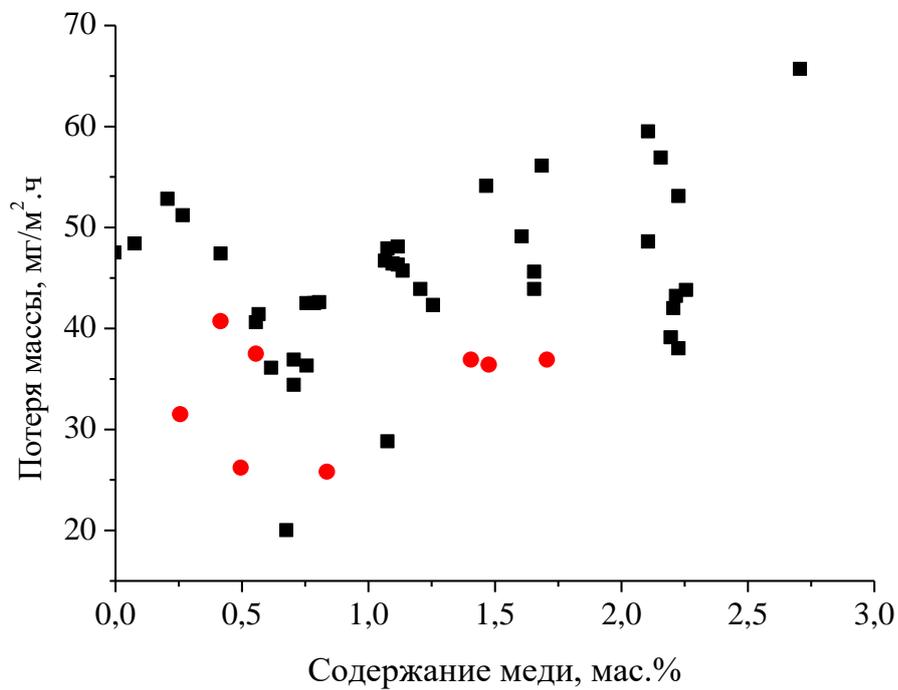


Рис. 6.24. Зависимость потери массы термообработанных образцов с покрытием Ni–P–Cu от содержания в нем меди.

малая площадь катодных участков и затрудненный отвод водорода из глубины пор может затруднять дальнейшее проникновение агрессивной среды и служить причиной смещения потенциала в отрицательную область и замедленного протекания коррозии; 2) отдельные участки никелевой поверхности, что наиболее вероятно в тех случаях, когда поверхностный слой обеднен фосфором, и фосфидов образуется мало; коррозионный процесс в такой короткозамкнутой системе обычно протекает при незначительной разности потенциалов между катодными и анодными участками и с низкой скоростью.

Отсутствие корреляции между потерей массы образцов с термообработанными покрытиями и их составом ещё раз указывает на определяющую роль дефектности структуры покрытия в развитии коррозионного процесса, отмеченную для покрытий, не прошедших термообработку. Как показывают данные таблицы 6.6, термообработка при 600 °С существенно снижает пористость химических никель-фосфорных покрытий, особенно легированных медью.

Таблица 6.6. Влияние термообработки на пористость покрытий.

Толщина, мкм	Пористость покрытий, пор/см ²			
	Ni-P (7 %)		Ni-P(6,8 %)-Cu(0,9 %)	
	Без т/о	Т/о при 600 °С	Без т/о	Т/о при 600 °С
6	4,78	3,36	1,63	0,54
10	1,12	0,5	0,6	0
12,5	0,15	0	0	0

При длительной выдержке (3400 часов) в буферных растворах со слабодкислой и слабощелочной средой Ni-Cu-P покрытия, полученные из раствора оптимального состава (0,75 мас.%Cu, 8,27 мас.%P), также показывают

повышенную коррозионную стойкость по сравнению с Ni–P покрытиями (8,45 мас.%P) (табл. 6.7). Увеличение pH с 4 до 10 способствует снижению коррозионных потерь и переходу к более равномерному распределению коррозии по поверхности образца. Скорость коррозии Ni–P покрытий выше, чем Ni–Cu–P, при всех pH, кроме 10.

Таблица 6.7. Коррозионная стойкость покрытий при длительных испытаниях.

pH	Потеря массы образца с покрытием, мг/м ² .ч			
	без термообработки		с термообработкой при 600 °С	
	Ni–P(7 мас.%)	Ni–Cu(0,9 мас.%)– P(6,8 мас.%)	Ni–P(7мас.%)	Ni–Cu(0,9 мас.%)– P(6,8 мас.%)
4	32,5	23,2	11,26	8,66
6	25,6	18,8	4,79	4,56
8	1,93	1,65	1,46	1,45
10	0,97	0,97	0,24	0,24

Таким образом, согласно данным коррозионных испытаний полученные никель-медь-фосфорные покрытия не уступают по стойкости покрытиям, полученным традиционным методом химического никелирования, а при соблюдении условий получения малодефектной структуры с указанным выше количественным составом превосходят их. Этот вывод относится как к покрытиям, не прошедшим термообработку, так и к термообработанным покрытиям.

6.1.4. Физико-механические свойства никель-медь-фосфорных покрытий

Микротвёрдость свежесажённых покрытий никель-фосфор, легированных медью, не отличается от микротвёрдости покрытий, полученных методом химического никелирования, и составляет 4–4,5 МПа. При

термической обработке при 400–600 °С в структуре покрытий происходят изменения, вызывающие увеличение их твёрдости. Покрытия, термообработанные при 400 °С, имеют микротвёрдость 7-8 МПа; дальнейшее увеличение температуры несколько снижает микротвёрдость – до 5,5–6,5 МПа при 600 °С. Аналогичное влияние термообработки на твердость отмечено и у химических никель-фосфорных покрытий [127, 157].

Однако максимальная износостойкость (как и в случае никель-фосфорных покрытий [165, 168]) найдена у покрытий, термообработанных при 600 °С (табл. 6.7). При этом увеличение нагрузки в небольшой степени сказывается на износе покрытия, хотя износ стали и чугуна увеличивается в несколько раз.

Таблица 6.7. Износостойкость пары трения в ускоренных испытаниях.

Нагрузка, кГс	Износ в масле М10Г-2, г			Износ в дизельном топливе, г		
	Ролик – Ni–P–Cu	Ролик– Ni–P	Контртело – чугун СЧ18	Ролик – Ni–P–Cu	Ролик – Ni–P	Контртело – сталь 45HRC55
20	0,05	-	0,002	0,003	-	0,001
40	0,045	-	0,002	0,0035	-	0,002
60	0,045	-	0,0018	0,004	-	0,001
80	0,04	-	0,002	0,0047	-	0,001
100	0,04	-	0,0025	0,0025	-	0,001
120	0,05	-	0,0028	0,0025	-	0,0015
140	0,05	-	0,0029	0,003	-	0,004
160	0,05	-	0,0029	0,004	-	0,004
180	0,06	-	0,003	0,004	-	0,004
180	-	0,06	0,0045	-	0,004	0,005

Износ покрытий без добавки меди также невелик, однако при этом отмечен повышенный износ контртела. По-видимому, основной механизм защиты от износа полученных покрытий, так же, как и никель-фосфорных покрытий, состоит в том, что разрушающую нагрузку воспринимают твёрдые включения фосфида никеля, распределённые в мягкой никелевой матрице. Кроме того, высокая износостойкость покрытий никель-фосфор-медь связана с явлением избирательного переноса, когда более мягкая медь играет роль смазки в процессе трения [482]. В пользу этого механизма говорит тот факт, что на поверхности контртела отмечено появление следовых количеств меди.

При изгибе образцов с покрытиями толщиной от 5 до 30 мкм до излома отслаивания покрытия не наблюдается. Покрытие обладает хорошей адгезией к стали, которая, ещё более возрастает в процессе термообработки детали с покрытием вследствие взаимной диффузии металлов основы и покрытия.

Таким образом, по величине и стабильности основных эксплуатационных характеристик никель-фосфорные покрытия, легированные медью (0,4–1,7 мас.% Cu), превосходят традиционные химические никель-фосфорные покрытия. При этом разработанная технология их нанесения лишена недостатков, которые затрудняют промышленное использование покрытий тройными сплавами: низкой скорости осаждения, недостаточной стабильности раствора и сложности поддержания постоянного состава сплава в условиях длительного использования раствора. С учётом надёжной стабильности раствора в процессе осаждения и повышенной скорости нанесения технология автокаталитического осаждения сплава никель-фосфор-медь может быть рекомендована для замены традиционного процесса химического никелирования.

6.2. Химические композиционные покрытия

6.2.1. Условия получения химических композиционных покрытий

При введении в раствор химического никелирования мелкодисперсных

частиц твердой фазы могут быть получены композиционные покрытия. Частицы дисперсной фазы, закреплённые матрицей никель-фосфорного сплава, способны усилить его антикоррозионные и физико-механические характеристики.

В качестве частиц дисперсной фазы опробованы промышленно выпускаемые порошки веществ, которые отличаются высокой жаростойкостью и твердостью в сочетании с хорошей коррозионной стойкостью: α -оксид алюминия Al_2O_3 , карбид бора B_4C , диоксид титана TiO_2 , диоксид циркония ZrO_2 , оксид хрома Cr_2O_3 , нитрид титана TiN , а также синтетический алмаз. Свойства использованных веществ дисперсной фазы приведены в таблице 6.8.

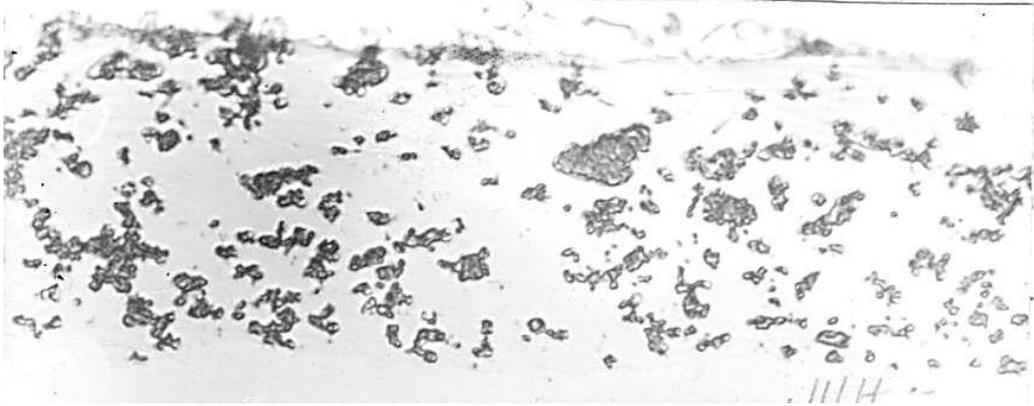
Таблица 6.8. Свойства использованных веществ дисперсной фазы.

Вещество	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Микротвёрдость, ГПа	Химические свойства
Оксид алюминия	3970	2050	20–27	Нерастворим в воде и кислотах
Карбид бора	2520	2440	42–49	Химически стоек в кислотах и их смесях, на воздухе до 500–800 °С. Разлагается кипящими щелочами.
Диоксид титана	3830–4240	1870	7,8–19	Практически нерастворим в воде и разбавленных кислотах и щелочах. Легко растворяется в HF, медленно при нагревании в конц. H_2SO_4 .
Диоксид циркония	5560–6270	2900	16	То же
Оксид хрома	5150	2335	27–29	Нерастворим в воде и кислотах
Нитрид титана	5430	2950	20	При обычных условиях химически инертен
Алмаз	3480–3560	3500	80	То же

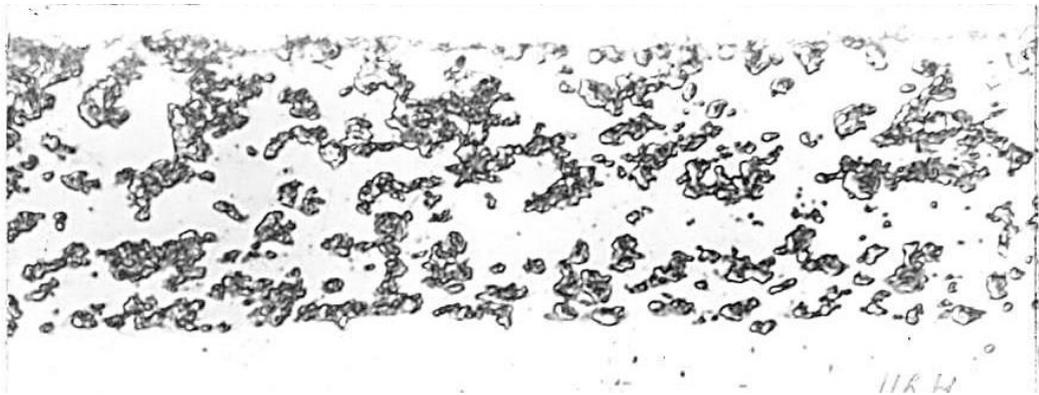
Композиционные покрытия были сформированы при введении дисперсных твёрдых частиц в раствор химического никелирования состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 21, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 24, NH_4Cl – 50, NH_3 (25%) – 18, CH_3COOH – 20, PbS – 0,001, pH 4,8–5, температура 85–90 °С. Как показывают эксперименты, эти вещества при введении в растворы химического никелирования не нарушают их стабильности, позволяя получать качественные композиционные покрытия, содержащие различное количество твёрдых включений. Отмечено, правда, некоторое ухудшение стабильности раствора в присутствии частиц карбида бора. Введение частиц карбида титана в раствор химического никелирования вызывает его разложение, поэтому удовлетворительного качества композиционных покрытий никель-фосфор-карбид титана получить не удалось.

В ходе сравнительных экспериментов получены химические композиционные покрытия разной толщины (от 15 до 40 мкм) и с различным содержанием частиц дисперсной фазы (от 0,5 до 20,1 мас.%). Микрофотографии поперечных шлифов (рис. 6.26 и 6.27) показывают, что композиционные покрытия состоят из равномерно распределённых в металлической матрице частиц дисперсной фазы, за исключением прилежащего к подложке тонкого слоя с повышенной концентрацией включений, который описан в работе [433].

Величина включающихся в покрытие частиц зависит от их природы. Размер частиц Cr_2O_3 и B_4C не превышает 1-2 мкм. Размер частиц Al_2O_3 и алмаза еще меньше – менее 1 мкм. При использовании в качестве дисперсной фазы частиц TiO_2 , ZrO_2 и TiN величина включающихся частиц может достигать 5–7 мкм, но наряду с этим зарастают и частицы размером 1–2 мкм. Эксперименты показывают, что наиболее стабильными свойствами обладают покрытия, содержащие частицы с размером менее 1 мкм; по-видимому, это объясняется лучшим зарастиванием металлом адсорбированных на поверхности осадка дисперсных частиц, что приводит к формированию структуры с меньшей



а)



б)



в)

Рис. 6.26. Поперечное сечение химических композиционных покрытий Ni-P-Cr₂O₃, полученных при концентрации оксида хрома в растворе, г/л: а) 5, б) 10, в) 15. (x1000)



а)



б)



в)

Рис. 6.27. Поперечное сечение химических композиционных покрытий Ni-P-Cr₂O₃, полученных а) без перемешивания раствора, б) с перемешиванием раствора 0,1 м³/ч·л, в) с перемешиванием 0,2 м³/ч·л. (x1000)

дефектностью, лучшим закреплением частиц третьего компонента в никелевой матрице и повышению их способности выдерживать механические нагрузки и химическое воздействие.

Содержание частиц дисперсной фазы в композиционном покрытии зависит от природы частиц, их концентрации в растворе и интенсивности перемешивания суспензии. В табл. 6.9 представлены исследованные диапазоны концентраций твердых частиц в растворе химического никелирования и соответствующие им данные о содержании этих частиц в полученном покрытии и скорости осаждения покрытия.

Таблица 6.9. Условия получения химических композиционных покрытий

Вещество дисперсной фазы	Концентрация частиц в растворе, г/л	Содержание частиц в покрытии, мас. %	Скорость осаждения покрытия, мкм/ч
Матрица (никель-фосфор)	-	-	27,1
Оксид алюминия Al_2O_3	5–20	0,6–20,1	23,5–28,8
Карбид бора B_4C	10–20	4,1–19,4	14,6–24,3
Оксид титана TiO_2	5–20	2,4–9,6	24,7–26,3
Оксид циркония ZrO_2	5–20	5,4–13,0	25,7–29,1
Нитрид титана TiN	5–20	7,5–17,1	21,4–26,4
Алмаз	25–50 мл/л	0,5–5,5	24,5–25,6
Оксид хрома Cr_2O_3	5–20	3,2–13,5	22,3–31,0

Количество включающихся в покрытие частиц также зависит от их природы. Как показывают данные табл. 6.10, при увеличении концентрации оксида алюминия до 20 г/л содержание его в покрытии возрастает до 20,1

Таблица 6.10. Содержание частиц дисперсной фазы в композиционных покрытиях.

Вещество дисперсной фазы	Содержание частиц дисперсной фазы в растворе, г/л	Содержание частиц дисперсной фазы в покрытии, мас.%
Ni-P матрица	-	-
Cr ₂ O ₃	5	8,9
	10	10,1
	15	11,4
	20	13,5
Al ₂ O ₃	5	0,6
	10	10,7
	15	12,9
	20	20,1
B ₄ C	10	19,4
	20	4,1
TiO ₂	5	2,4
	10	4,6
	15	6,6
	20	9,6
ZrO ₂	5	5,4
	10	7,4
	15	9,3
	20	13,0
TiN	5	7,5
	10	11,1
	15	16,5
	20	17,1
алмаз	25 мл/л	0,5
	37,5 мл/л	2,8
	50 мл/л	5,5

мас.%, а плотность покрытия снижается до 6,59 г/см³. В значительных количествах включаются оксиды титана и циркония, карбид бора и нитрид титана. В то же время содержание алмаза в покрытии не превышает 5,5 мас.%.

С ростом концентрации частиц твердой фазы в растворе их включение в покрытие растет для всех исследованных систем, за исключением покрытия никель-фосфор-карбид бора, что может быть связано с недостаточной стабильностью раствора химического никелирования в присутствии больших количеств этой добавки.

Повышение концентрации дисперсных частиц в растворе и интенсивности перемешивания приводит к увеличению содержания частиц дисперсной фазы (рис. 6.26 и 6.27). Следует также отметить, что уже при содержании 10–15 г/л дисперсных частиц в растворе заметно снижается блеск получаемых покрытий, а при концентрациях 20 г/л и выше получаются шероховатые покрытия, что свидетельствует о неудовлетворительном зарастании дисперсных частиц металлической основой покрытия.

Механическое перемешивание суспензии не позволяет получить равномерного распределения частиц дисперсной фазы на деталях сложной конфигурации. Перемешивание сжатым воздухом, особенно с повышением его интенсивности, улучшает равномерность распределения частиц твердой фазы в покрытии. В пяти образцах, погруженных в раствор на различную глубину, содержание оксида хрома в полученном покрытии различается на 20 %, тогда как в пяти образцах, расположенных на одном уровне, отклонение содержания оксида хрома в полученном покрытии не превышает 7% от средней величины. По-видимому, при расположении барботеров в нижней части ванны концентрация дисперсных частиц изменяется по глубине раствора и достигает максимальных значений на дне ванны.

Влияние концентрации твердых частиц в растворе и интенсивности его перемешивания можно проиллюстрировать на примере покрытия Ni–P–Cr₂O₃. Как показывают данные табл. 6.10 и рис. 6.28, в неперемешиваемом растворе увеличение концентрации Cr₂O₃ от 5 до 20 г/л линейно повышает содержание его в покрытии от 3,2 до 6,6 мас.%. Перемешивание увеличивает содержание Cr₂O₃ в покрытии на 4–7%. С ростом интенсивности перемешивания

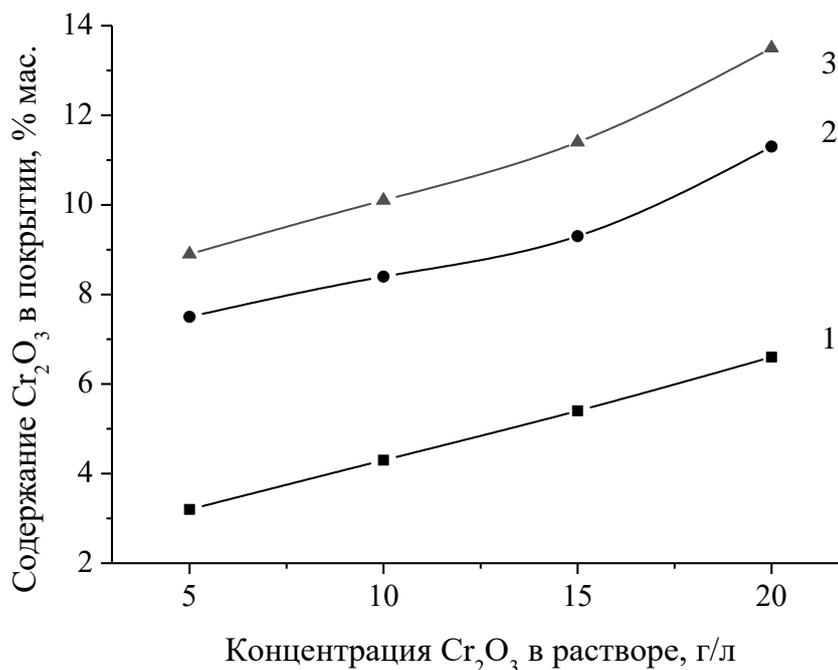


Рис. 6.28. Зависимость содержания оксида хрома в покрытии от концентрации Cr_2O_3 в растворе: 1 – без перемешивания, 2 – при перемешивании сжатым воздухом с расходом $0,1 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{л}$ раствора, 3 – при перемешивании сжатым воздухом с расходом $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{л}$ раствора.

содержание Cr_2O_3 в покрытии существенно возрастает, достигая при концентрации ее в растворе 20 г/л величины $13,5 \text{ мас.}\%$. При этом происходит снижение плотности материала покрытия с $7,9 \text{ г/см}^3$ (Ni–P) до $7,5\text{--}7,7 \text{ г/см}^3$ (композиционное покрытие), которое связано с более низкой плотностью Cr_2O_3 .

При увеличении содержания оксида хрома в растворе и интенсивности его перемешивания соответствующие изменения претерпевает и структура композиционных покрытий (рис.6.26 и 6.27).

Как показывают данные микрорентгеноспектрального анализа, включение твёрдых частиц в состав растущего покрытия несколько снижает содержание в нем фосфора. Аналогичные явления отмечены в литературе [433, 454] и могут быть связаны с тем, что слой сорбированных частиц дисперсной фазы на поверхности детали активирует поверхность, удаляет пузырьки водорода и обновляет приэлектродный слой раствора, облегчая разряд ионов никеля. Одновременно снижается плотность покрытия, поскольку все материалы

второй фазы имеют плотность ниже, чем никель-фосфорная матрица. Так, включение в состав композиционного покрытия 10 мас.% оксида хрома снижает содержание фосфора в нем с 8,2 до 7,2 мас.%. Плотность композиционного покрытия при этом уменьшается с 7,9 до 7,5 г/см³.

Проведенные исследования полученных композиционных химических покрытий показывают, что соосаждение частиц дисперсной фазы приводит к существенному снижению пористости покрытий. Если пористость химических никель-фосфорных покрытий при толщине 10 мкм составляет 3–5 пор на 1 см² поверхности, то включение частиц оксида хрома в покрытие снижает пористость при той же толщине до 0,3–1,7 пор/см². При этом увеличение концентрации оксида хрома в электролите (и, следовательно, в покрытии) и интенсификация перемешивания снижают пористость (см. рис. 6.29). При толщине 15 мкм и выше все полученные химические композиционные покрытия вне зависимости от природы частиц дисперсной фазы беспористы.

Термообработка композиционного покрытия при температуре 600 °С приводит к снижению его пористости в 3–5 раз. Как показывают данные табл. 6.11, термообработка при 600 °С в течение 1 часа уменьшает пористость никель-фосфор-оксид хрома, полученных из раствора, содержащего 15 г/л оксида хрома, до 0,1 пор/см³. Интересно отметить, что термообработка покрытий при 400 °С такого влияния не оказывает. Это связано, по-видимому, с процессами, изменяющими структуру осадка сплава никель-фосфор при повышении температуры выше 400 °С [1]: с выделением фазы фосфида никеля Ni₃P из твердого раствора и ростом и коагуляцией зерен осадка, что снижает количество дефектов в покрытии.

При варьировании интенсивности перемешивания в процессе осаждения композиционного покрытия соответствующие изменения претерпевает и его структура. Так, чередование слоев, образованных при перемешивании раствора и в его отсутствие и содержащих различное количество частиц оксида хрома,

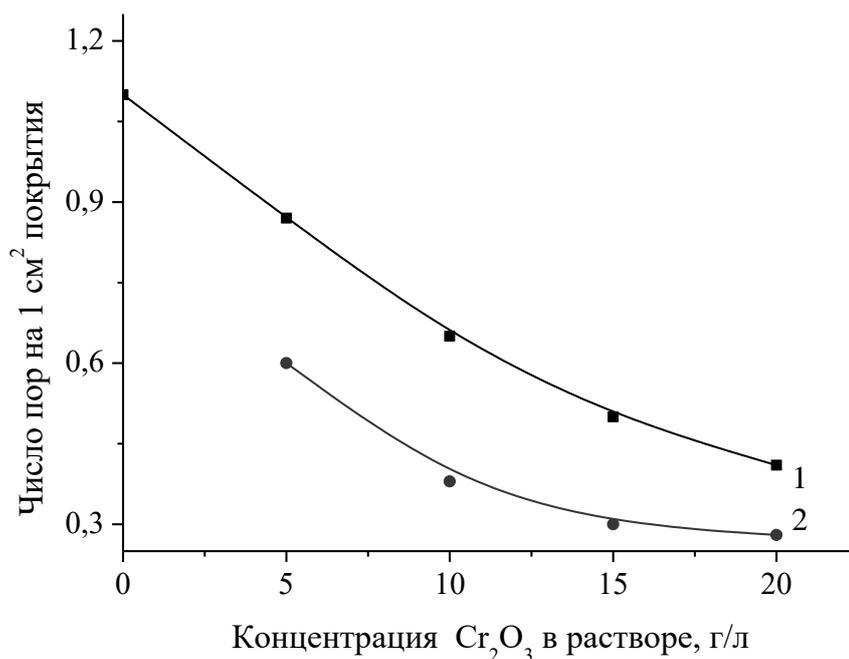


Рис. 6.29. Пористость покрытий никель-фосфор-оксид хрома, полученных из раствора, содержащего 15 г/л Cr_2O_3 : 1 – без перемешивания, 2 – при перемешивании сжатым воздухом с расходом $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{л}$.

Таблица 6.11. Влияние термообработки на пористость химических покрытий.

Вид покрытия и условия получения	Пористость, пор/см ²		
	В исходном состоянии	После термообработки при 400 °С	После термообработки при 600 °С
Никель-фосфор	1,1	0,62	0,43
Никель-фосфор-оксид хрома без перемешивания	0,52	0,42	0,07
Никель-фосфор-оксид хрома с перемешиванием $0,1 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{л}$	0,37	2,47	0,33
Никель-фосфор-оксид хрома с перемешиванием $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{л}$	0,3	0,97	0,12

способствует лучшему заращиванию металлом дисперсных частиц и их закреплению в структуре формирующегося покрытия (рис. 6.30).

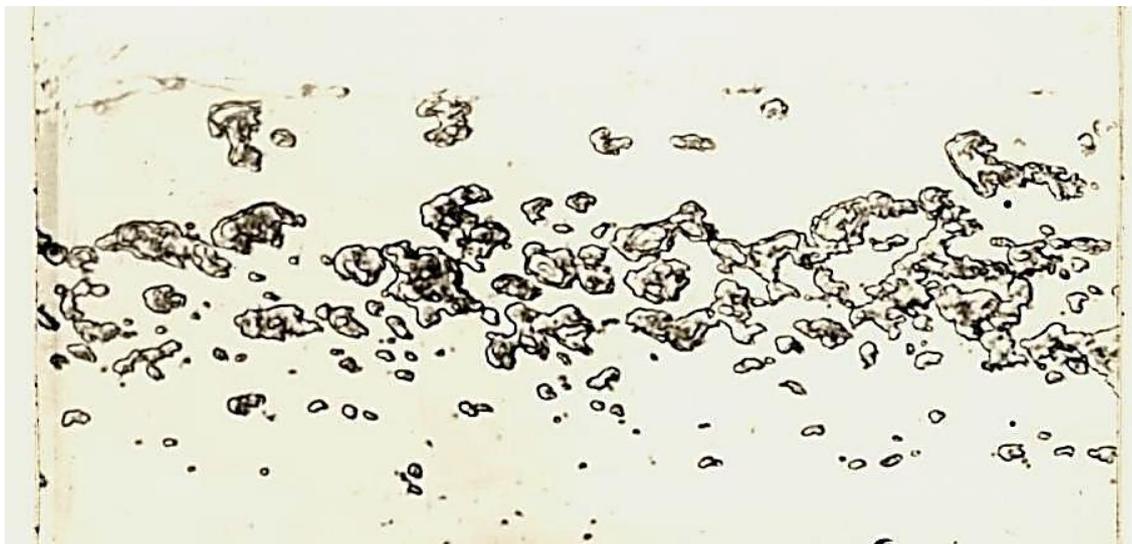


Рис. 6.30. Структура трехслойного композиционного покрытия никель-фосфор-оксид хрома, полученного по схеме «без перемешивания + с перемешиванием + без перемешивания».

При этом содержание оксида хрома в покрытии принимает значение, промежуточное между величинами, характерными для отдельных слоев покрытия, а пористость, определяемая ферроксильной пробой, снижается. Например, двухслойное композиционное покрытие, полученное из раствора, содержащего 15 г/л оксида хрома, по схеме «10 мкм без перемешивания + 5 мкм с перемешиванием» содержит 5,8 мас.% оксида хрома и имеет пористость 0,25 пор/см², тогда как трехслойное покрытие из того же раствора, полученное по схеме «5 мкм без перемешивания + 5 мкм с перемешиванием + 5 мкм без перемешивания», содержит 7 мас.% оксида хрома и имеет пористость 0,17 пор/см².

Введение твёрдых частиц в раствор химического никелирования не оказывает существенного влияния на скорость процесса (табл. 6.12, рис. 6.31). Наибольшие скорости осаждения отмечены для покрытий с включениями частиц алмаза, оксидов хрома и циркония. С увеличением интенсивности

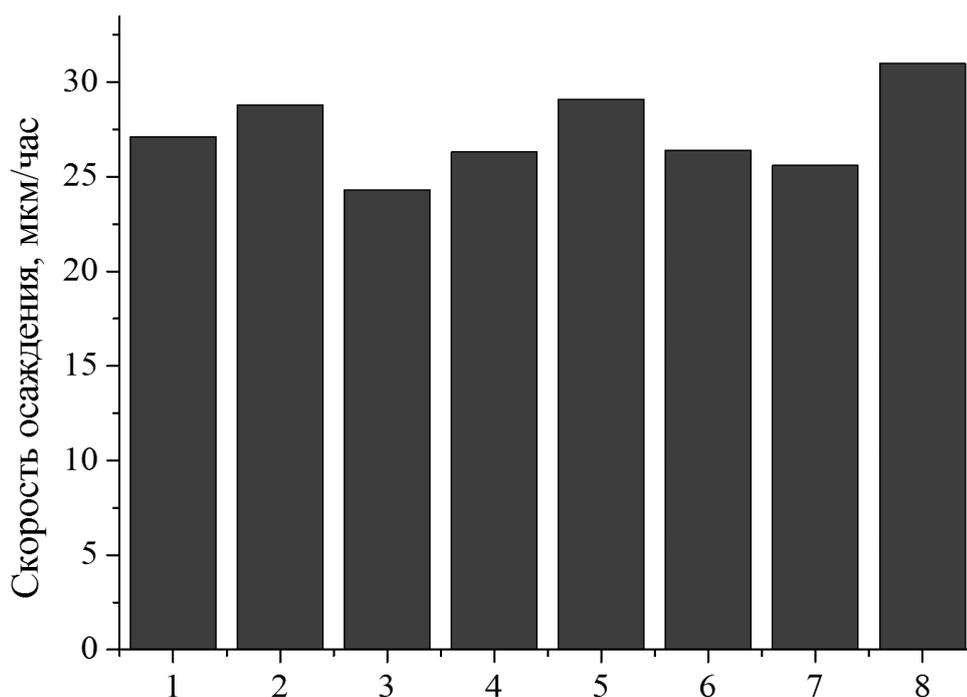


Рис. 6.31. Скорость осаждения химических покрытий с различными частицами дисперсной фазы: 1 – Ni–P, 2 – Ni–P–Cr₂O₃, 3 – Ni–P–Al₂O₃, 4 – Ni–P–TiO₂, 5 – Ni–P–ZrO₂, 6 – Ni–P–B₄C, 7 – Ni–P–TiN, 8 – Ni–P–алмаз.

перемешивания скорость нанесения покрытия несколько уменьшается. Чёткой зависимости скорости осаждения композиционного покрытия от концентрации дисперсных частиц в растворе обнаружить не удалось. Характер этой зависимости зависит от природы частиц дисперсной фазы. Расположение покрываемых частиц по глубине ванны также практически не влияет на скорость нанесения композиционных покрытий.

Составы растворов для формирования химических композиционных покрытий могут при длительном использовании подвергаться корректированию с сохранением работоспособности в соответствии с принципами, изложенными выше (глава 4).

Таблица 6.12. Скорость осаждения химических композиционных покрытий. Состав раствора (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 21, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 24, NH_4Cl – 50, NH_3 (25%) – 18, CH_3COOH – 20, PbS – 0,001, pH 4,8–5, Температура 84 °С.

Дисперсная фаза	Интенсивность перемешивания, м ³ /ч·л	Концентрация в растворе, г/л	Скорость нанесения покрытия, мкм/ч
Cr_2O_3	Без перемешивания	5	31,0
		10	30,5
		15	29,6
		20	28,0
	0,1	5	28,0
		10	25,0
		15	25,6
		20	24,6
	0,2	5	26,6
		10	23,5
		15	24,0
		20	22,3
Al_2O_3	0,2	5	23,5
		10	22,0
		15	24,9
		20	28,8
B_4C	0,2	10	24,3
		20	14,6
TiO_2	0,2	5	24,7
		10	25,1
		15	26,1
		20	26,3
ZrO_2	0,2	5	28,9
		10	29,1
		15	25,7
		20	28,6
TiN	0,2	5	26,4
		10	23,8
		15	21,4
		20	25,3
Алмаз	0,2	25 мл/л	24,6
		37,5 мл/л	24,5
		50 мл/л	24,6

6.2.2. Эксплуатационные характеристики защитных износостойких композиционных покрытий

Результаты сравнительных физико-механических и коррозионных испытаний химических композиционных покрытий показывают, что изменение условий осаждения и последующей термообработки существенно влияют на свойства получаемых покрытий. Диапазон, в котором изменяются свойства покрытий каждого вида, полученных в различных условиях, весьма велик (табл. 6.13).

Таблица 6.13. Характеристики химических композиционных покрытий

Вещество дисперсной фазы	Микротвёрдость, ГПа	Суммарный износ пары трения, мг	Скорость коррозии в 3% растворе NaCl, мг/м ² ·ч
Матрица (никель-фосфор)	7,95	14,95	11,85
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	6,33–9,09	12,00–23,90	7,74–14,69
Карбид бора B ₄ C	6,03–10,95	5,55–12,20	6,48–8,70
Оксид титана TiO ₂	7,66–10,27	6,20–9,80	2,63–6,81
Оксид циркония ZrO ₂	6,44–8,74	19,50–24,20	1,74–2,89
Нитрид титана TiN	5,79–8,41	6,45–8,05	4,13–10,25
Алмаз	4,29–6,44	2,60–2,80	2,32–3,68
Оксид хрома Cr ₂ O ₃	8,24–10,66	6,20–9,50	3,21–7,81

Микротвёрдость химических композиционных покрытий зависит от природы частиц дисперсной фазы, их концентрации в растворе, интенсивности перемешивания раствора и условий термообработки.

Данные по влиянию концентрации оксида хрома в растворе и интенсивности перемешивания на микротвёрдость получаемых химических композиционных покрытий представлены в табл. 6.14. С ростом интенсивности перемешивания и концентрации твёрдых частиц в растворе микротвёрдость полученных композиционных покрытий проявляет тенденцию к увеличению. Однако чёткой зависимости, характеризующей эту тенденцию, не обнаружено. Этот факт указывает на неоднозначность влияния, которое оказывает на микротвёрдость покрытий увеличение содержания оксида хрома в покрытии, происходящее при возрастании интенсивности перемешивания и концентрации суспензии. Одновременно на микротвёрдость осаждаемых покрытий оказывает влияние также содержание в них фосфора и степень дефектности структуры покрытия, в частности, эффективность закрепления в никелевой матрице твёрдых частиц, воспринимающих механическую нагрузку.

Таблица 6.14. Микротвёрдость покрытий никель-фосфор-оксид хрома в исходном состоянии.

Интенсивность перемешивания	Микротвёрдость, ГПа, при концентрации оксида хрома в растворе			
	5 г/л	10 г/л	15 г/л	20 г/л
Без перемешивания	4,12	4,29	4,53	4,87
С перемешиванием 0,1 м ³ /ч·л	5,09	5,48	5,57	4,87
С перемешиванием 0,2 м ³ /ч·л	4,77	6,17	5,84	5,32

Существенное влияние на микротвёрдость композиционных покрытий оказывает их последующая термообработка на воздухе (табл. 6.15, рис. 6.32). Термообработка покрытий при 400–600 °С позволяет во всех случаях повысить микротвёрдость в 1,2–1,9 раза. Наибольшие значения микротвёрдости найдены у покрытий, прогретых при температуре 400 °С. При дальнейшем повышении температуры обработки микротвёрдость композиционных покрытий несколько

Таблица 6.15. Влияние термообработки на воздухе в течение 1 часа на микротвёрдость покрытий никель-фосфор-оксид хрома (концентрация Cr_2O_3 в растворе 15 г/л).

Вид покрытия и условия получения	Микротвёрдость, ГПа			
	в исходном состоянии	после термообработки при 400 °С	после термообработки при 500 °С	после термообработки при 600 °С
Никель-фосфор	4,12	7,95	5,66	5,57
Ni-P-Cr ₂ O ₃ без перемешивания	4,53	8,41	7,05	5,32
Ni-P-Cr ₂ O ₃ с перемешиванием 0,1 м ³ /ч·л	5,57	8,77	7,87	7,09
Ni-P-Cr ₂ O ₃ с перемешиванием 0,2 м ³ /ч·л	5,84	10,09	9,46	8,10

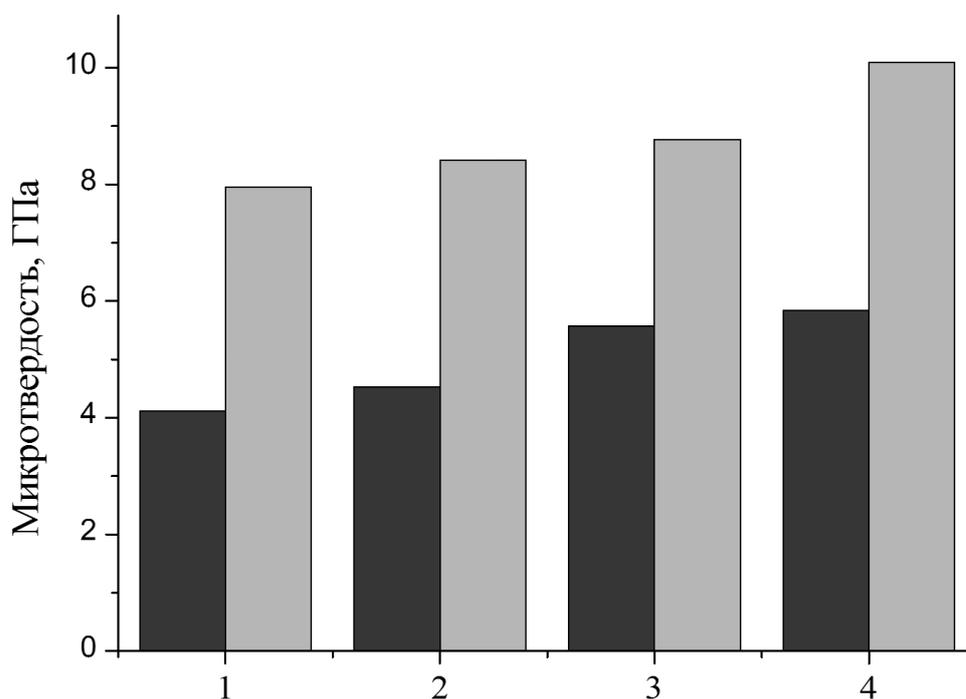


Рис. 6.32. Микротвёрдость химических композиционных покрытий в исходном состоянии (а) и после термообработки при 400 °С (б): 1 – никель-фосфор, 2 – Ni-P-Cr₂O₃ без перемешивания, 3 – Ni-P-Cr₂O₃ с перемешиванием 0,1 м³/ч·л, 4 – Ni-P-Cr₂O₃ с перемешиванием 0,2 м³/ч·л.

уменьшается. Наличие максимума микротвёрдости у покрытий, прогретых при 400 °С, характерно для автокаталитических никель-фосфорных покрытий [1] и ряда композиционных покрытий [404, 452, 455] и указывает на сложность процессов структурно-фазовых превращений, протекающих в покрытии: возникновении фазы Ni_3P , отличающейся повышенной твёрдостью, дисперсионным отверждением матрицы твёрдого раствора и др.

Наивысшие значения микротвёрдости отмечены у покрытий, полученных из наиболее интенсивно перемешиваемых растворов и содержащих поэтому максимальные количества включений дисперсной фазы. На основании этих данных для сравнительных испытаний были получены покрытия при максимальной интенсивности перемешивания (0,2 м³/ч·л) и прогретые в течение 1 часа при температуре 400 °С. Результаты сравнительных испытаний микротвёрдости различных композиционных химических покрытий приведены в табл. 6.16; максимальные значения микротвёрдости, полученные для каждого вида покрытий, приведены на диаграмме (рис. 6.33).

Из данных табл. 6.16 видно, что с ростом концентрации частиц в растворе и в покрытии в большинстве случаев наблюдается увеличение микротвёрдости композиционных покрытий. Исключением являются покрытия $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ и Ni-P-TiN , у которых микротвёрдость проходит через максимум при изменении концентрации частиц дисперсной фазы в исследованном диапазоне, а также покрытие $\text{Ni-P-B}_4\text{C}$, у которого большему значению содержания дисперсной фазы соответствует и большая микротвёрдость, но получено это покрытие при пониженной концентрации дисперсных частиц в растворе.

Анализ микрофотографий поперечных шлифов покрытий показывает, что максимальную твёрдость имеют покрытия, в которых преобладают включения с размером 1–2 мкм, тогда как включение частиц иного размера дает худший результат. Максимальные значения микротвёрдости получены для покрытий $\text{Ni-P-B}_4\text{C}$ (в 1,38 раза выше, чем для покрытия Ni-P), $\text{Ni-P-Cr}_2\text{O}_3$ (в 1,34 раза выше, чем для покрытия Ni-P), Ni-P-TiO_2 (в 1,29 раз выше). Следует отметить

Таблица 6.16. Микротвёрдость химических композиционных покрытий после термообработки при 400 °С.

Вещество дисперсной фазы	Содержание частиц дисперсной фазы в растворе, г/л	Содержание частиц дисперсной фазы в покрытии, мас. %	Микротвёрдость, МПа
Ni-P матрица	-	-	7950
Cr ₂ O ₃	5	8,9	8240
	10	10,1	10660
	15	11,4	10090
	20	13,5	9190
Al ₂ O ₃	5	0,6	6330
	10	10,7	9090
	15	12,9	8100
	20	20,1	7590
B ₄ C	10	19,4	10950
	20	4,1	6030
TiO ₂	5	2,4	7660
	10	4,6	9090
	15	6,6	9320
	20	9,6	10270
ZrO ₂	5	5,4	6440
	10	7,4	8250
	15	9,3	8410
	20	13,0	8740
TiN	5	7,5	5790
	10	11,1	6550
	15	16,5	8410
	20	17,1	7660
алмаз	25 мл/л	0,5	4290
	37,5 мл/л	2,8	5260
	50 мл/л	5,5	6440

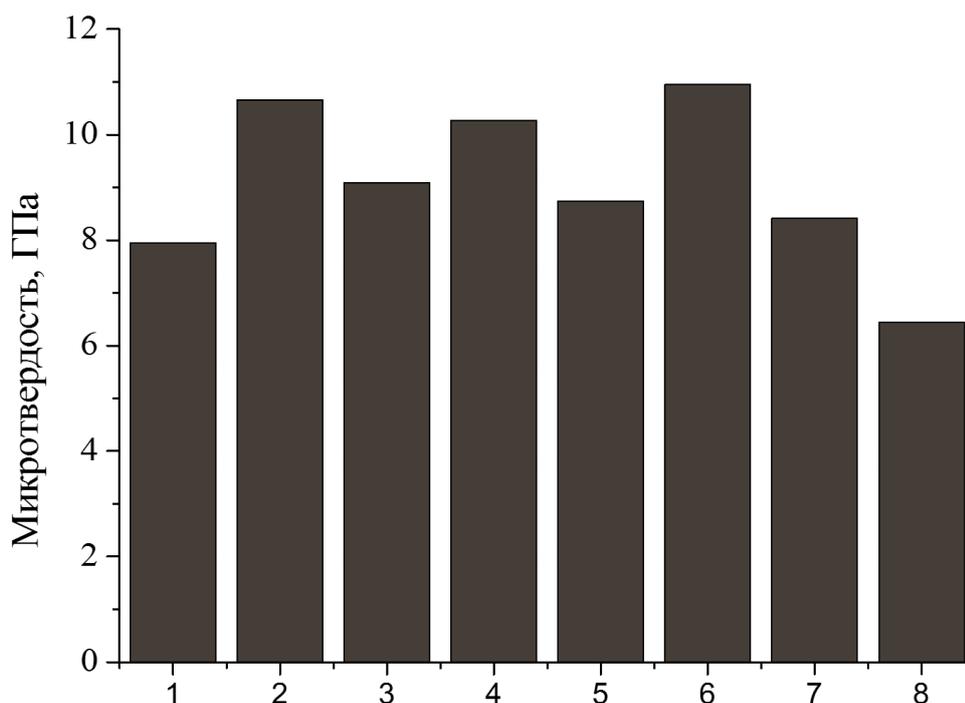


Рис. 6.33. Микротвёрдость химических композиционных покрытий, термообработанных при 400 °С: 1 – Ni–P, 2 – Ni–P–Cr₂O₃ (концентрация в растворе 10 г/л), 3 – Ni–P–Al₂O₃ (10 г/л), 4 – Ni–P–TiO₂ (20 г/л), 5 – Ni–P–ZrO₂ (20 г/л), 6 – Ni–P–B₄C (10 г/л), 7 – Ni–P–TiN (15 г/л), 8 – Ni–P–алмаз (50 мл/л суспензии УДА).

при этом, что для покрытия с карбидом бора наблюдается резкое уменьшение твёрдости при изменении концентрации дисперсных частиц в растворе, что затрудняет промышленное использование такого покрытия. Оксид алюминия, диоксид циркония и нитрид титана незначительно повышают твёрдость химического покрытия (в 1,06–1,14 раза). Для покрытий, полученных введением в раствор химического никелирования суспензии УДА, обнаружено некоторое снижение твёрдости по сравнению с матрицей. Эти покрытия хрупки, что, по-видимому, связано с наличием примесей, сопровождающих получение синтетических алмазов и также включающихся в покрытие.

Износостойкость покрытий является сложной функцией условий их получения, состава и структуры, с одной стороны, и условий эксплуатации,

вида трения, наличия смазки, характера ответного материала, с другой стороны [433, 482].

В табл. 6.17 представлены данные по суммарному износу пары трения композиционное покрытие – хромистая сталь со смазкой. Как и для обычных химических никель-фосфорных покрытий, условия получения композиционных покрытий с максимальной износостойкостью и максимальной твёрдостью не совпадают: оптимальная температура термообработки всех исследованных композиционных покрытий для получения твёрдых осадков составляет 400 °С, а для получения износостойких материалов 600–700 °С. Ранее было высказано мнение [168], что отжиг при повышенных температурах способствует формированию структуры, в которой крупные частицы упрочняющей фазы фосфида никеля, распределённые в более мягкой и пластичной никелевой матрице, играют роль опорных включений, принимающих на себя нагрузку и противостоящих износу покрытия. По-видимому, в структуре химического композиционного покрытия роль опорных включений могут выполнять не только зерна фосфида никеля, но и частицы дисперсной фазы, распределённые

Таблица 6.17. Влияние температуры обработки на суммарный износ пары трения композиционное покрытие Ni-P-Cr₂O₃/сталь.

Концентрация Cr ₂ O ₃ в растворе, г/л	Температура обработки, °С	Износ, мг, за время испытаний			
		5 ч	10 ч	15 ч	20 ч
10	400	9,50	14,70	16,50	19,55
	500	9,80	15,20	17,00	20,25
	600	4,00	6,20	6,95	8,25
20	400	13,90	21,55	24,15	28,60
	500	10,00	15,70	17,60	20,90
	600	6,10	9,50	10,60	12,65

в пластичной никелевой матрице. Повышенный износ покрытий, термообработанных при 400 °С, можно объяснить их хрупкостью [1].

Покрытия с повышенной износостойкостью содержат меньшее количество частиц дисперсной фазы, чем покрытия с повышенной твёрдостью. Так, покрытия, полученные при концентрации оксида хрома в растворе 10 г/л, в меньшей степени подвержены износу, чем покрытия, полученные при концентрации оксида хрома в растворе 20 г/л. По-видимому, повышенное включение дисперсной фазы в покрытие при увеличении концентрации суспензии не сопровождается надежным закреплением в металлической матрице, что приводит к выкрашиванию отдельных частиц оксида хрома из покрытия в процессе трения. Для каждого вида композиционного покрытия (и для каждого размера частиц данного вида) существует оптимальная концентрация частиц в растворе, при которой формируются покрытия с максимальной износостойкостью. На возможность притирания покрытия в процессе трения с образованием более гладкой и менее подверженной износу поверхности указывает и снижение скорости износа в процессе испытаний, характерное для всех исследованных покрытий.

Влияние интенсивности перемешивания раствора для получения композиционных покрытий на износ покрытий представлено в табл. 6.18.

Оптимальной температурой для термообработки покрытий, работающих на износ, следует признать 600 °С. Это подтверждается и литературными данными по износу покрытий, получаемых методом химического никелирования [1]. При этом несоответствие между оптимальными условиями прогрева твёрдых и износостойких покрытий на основе сплава никель-фосфор объясняется присутствием фосфидов, придающих хрупкость системе матрица – включение. Все дальнейшие испытания на износ покрытий с различными частицами дисперсной фазы были проведены после их термообработки на воздухе в течение 1 часа при температуре 600 °С.

Таблица 6.18. Износостойкость композиционных покрытий Ni-P-Cr₂O₃.

Вид покрытия		Износ, мг, при продолжительности испытаний, ч															
		Образец				Контрольобразец				Суммарный							
		5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20				
Перемешивание	Нет	8,45	10,85	13,40	16,15	2,35	4,10	4,15	4,20	10,80	14,95	17,55	20,35				
	Нет	7,25	9,45	11,10	11,65	0,25	0,50	0,60	0,70	7,50	9,95	11,70	12,35				
	0,1 м ³ /л·ч	0,30	2,05	3,10	3,95	1,75	3,50	4,00	4,40	2,05	5,55	7,10	8,35				
	0,2 м ³ /л·ч	2,90	4,10	4,75	5,60	1,10	2,10	2,55	2,65	4,00	6,20	7,30	8,25				
	40 мин с/пер + 20 мин без/пер	0,10	0,15	0,20	0,65	1,25	2,10	2,15	2,20	1,35	2,25	2,35	2,85				
	10 мин без/пер + 40 мин с/пер + 10 мин без/пер	1,10	1,95	2,50	3,20	0,60	0,65	0,70	0,75	1,70	2,60	3,20	3,95				

Таблица 6.19. Суммарный износ пары трения композиционное покрытие /сталь.

Вещество дисперсной фазы	Концен трация частиц , г/л	Износ, мг, при продолжительности испытаний, ч											
		Образец				Контробразец				Суммарный			
		1	5	10	1	5	10	1	5	10	1	5	10
Матрица	-	4,90	8,45	10,85	1,25	2,35	4,10	6,15	10,80	14,95			
Cr ₂ O ₃	10	0,85	2,90	4,10	0,55	1,10	2,10	1,40	4,00	6,20			
	20	1,30	4,20	6,80	0,85	1,90	2,70	2,05	6,10	9,50			
Al ₂ O ₃	10	7,85	13,60	16,10	0,40	0,65	0,90	8,25	14,25	17,00			
	15	7,05	10,25	11,60	0,05	0,35	0,40	7,10	10,60	12,00			
	20	5,45	6,95	7,90	8,15	14,95	16,00	13,60	21,90	23,90			
TiO ₂	15	7,20	7,30	8,50	0,60	0,90	1,30	7,80	8,20	9,80			
	20	4,10	5,40	5,45	0,20	0,70	0,75	4,30	6,10	6,20			
ZrO ₂	15	4,85	5,90	7,20	9,30	12,15	12,30	14,15	18,05	19,50			
	20	2,30	3,65	4,00	7,95	18,35	20,20	10,25	22,00	24,20			
B ₄ C	10	0,05	0,10	1,25	0,05	9,55	10,95	0,10	9,65	12,20			
	20	0,50	2,35	2,90	0,75	2,35	2,65	1,25	4,70	5,55			
TiN	15	2,70	5,40	6,45	0,65	1,40	1,60	3,35	6,80	8,05			
	20	1,55	4,60	4,80	0,50	1,00	1,65	2,05	5,60	6,45			
алмаз	37,5	0,55	1,00	1,45	0,05	0,55	1,35	0,60	1,55	2,80			
	50	0,15	0,40	1,00	0,15	0,90	1,60	0,30	1,30	2,60			

В табл. 6.19 представлены данные сравнительных испытаний на износ композиционных покрытий с различными веществами дисперсной фазы. Прежде всего следует отметить, что однозначной зависимости износостойкости от содержания частиц твёрдой фазы в растворе и в покрытии не обнаружено; для каждого вида покрытий найдена своя оптимальная концентрация частиц, при которой формируются покрытия, подвергающиеся минимальному износу. При этом только для покрытий Ni–P–Cr₂O₃, Ni–P–TiO₂ и Ni–P–алмаз оптимальные условия получения твёрдых и износостойких покрытий совпадают; в случае остальных испытанных систем условия получения максимальной твёрдости не соответствуют условиям получения покрытий, подвергающихся минимальному износу.

Сравнение износостойкости покрытий с различными веществами дисперсной фазы показывает (рис. 6.34), что наиболее эффективно износу противостоит покрытие никель-фосфор-алмаз. Суммарный износ пары трения

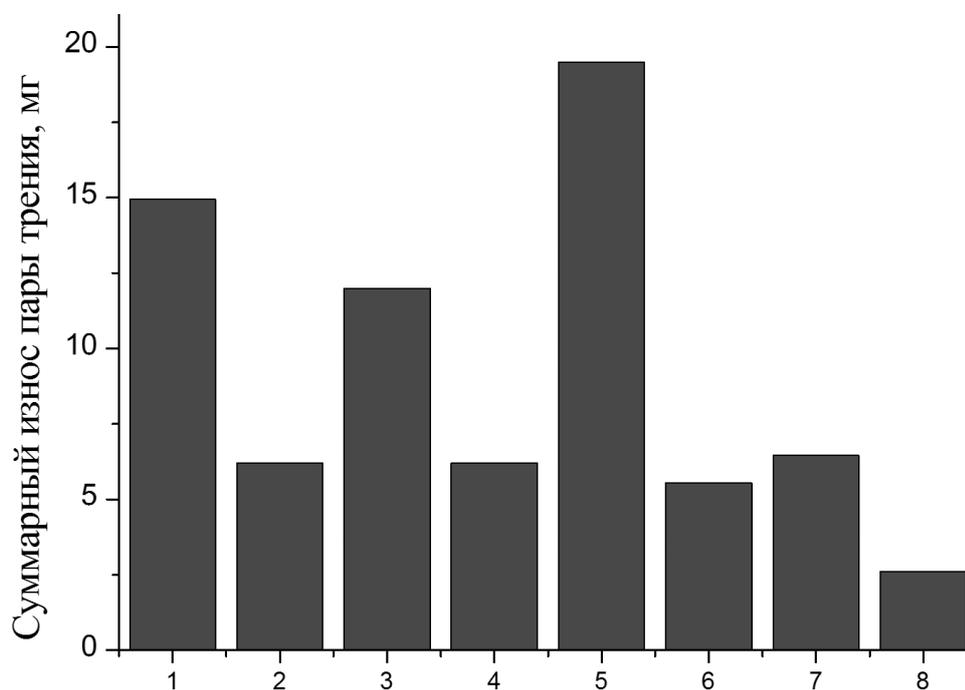


Рис. 6.34. Суммарный износ пары трения сталь-покрытие за 10 часов испытаний: 1 – Ni–P, 2 – Ni–P–Cr₂O₃, 3 – Ni–P–Al₂O₃, 4 – Ni–P–TiO₂, 5 – Ni–P–ZrO₂, 6 – Ni–P–B₄C, 7 – Ni–P–TiN, 8 – Ni–P–алмаз.

за 10 часов испытаний композиционного покрытия с включениями алмаза составляет 2,6 мг, что в 5,7 раз меньше, чем никель-фосфорного покрытия (14,95 мг). Хорошие результаты получены для покрытий с оксидом хрома, диоксидом титана, карбидом бора и нитридом титана. Эти покрытия снижают износ в 2,3–5,7 раза по сравнению с химическим никель-фосфорным покрытием.

Представленные результаты испытаний показывают, что композиционные покрытия обладают повышенной в 1,65–2,47 раза износостойкостью по сравнению с автокаталитическим никель-фосфорным покрытием, полученным из раствора того же состава, причём введение перемешивания раствора способствует снижению износа. По-видимому, это связано с формированием покрытий, содержащих достаточное для восприятия нагрузки количество твёрдых включений, хорошо закреплённых в матрице никель-фосфорного сплава. Такое объяснение подтверждает тот факт, что наименьшему износу подвержены многослойные покрытия, полученные чередованием слоев, сформированных при наличии перемешивания и в отсутствие его; перемешивание способствует включению частиц твердой фазы в покрытие, а его последующее отсутствие – заращиванию этих частиц никель-фосфорной матрицей. Многослойные покрытия в 2,7–7,14 раз эффективнее противостоят износу, чем никель-фосфорное покрытие, и примерно в 2,5–3 раза эффективнее, чем однослойные композиционные покрытия. Такие покрытия содержат 7–10 мас.% оксида хрома и 7–8 мас.% фосфора.

Можно ожидать, что применение многослойных композиционных покрытий, как и в случае с покрытием никель-фосфор-оксид хрома, позволит добиться ещё более высокой износостойкости композиционных покрытий.

Важной характеристикой химических покрытий является их коррозионная стойкость. Коррозионные потери всех испытанных композиционных покрытий снижаются при увеличении температуры термообработки и имеют минимальные значения у образцов с покрытиями, термообработанными при

температуре 600–700 °С. Аналогичная закономерность ранее была обнаружена для никель-фосфорных покрытий [138, 139]. Авторы считают, что с ростом температуры происходит увеличение скорости диффузионно-фазовых превращений в покрытии, которое способствует формированию структуры с минимальным числом дефектов, обеспечивающей наивысшую коррозионную стойкость.

Для ускоренных коррозионных испытаний различных химических композиционных покрытий была выбрана модельная среда, представляющая собой 3% раствор хлорида натрия, а испытаниям подвергнуты образцы из стали 38ХНЗМФА с покрытиями толщиной 30 мкм, термообработанные в течение 1 часа при температуре 600 °С. Коррозионное поражение оценивалось весовым методом. Результаты испытаний представлены в таблице 6.20.

Результаты коррозионных испытаний (рис. 6.35), показывают, что введение оксида циркония в состав композиционного покрытия снижает скорость коррозии до 1,74 мг/м²·ч, что в 6,8 раза меньше по сравнению с никель-фосфорным покрытием (11,85 мг/м²·ч); эффективно также включение частиц алмаза (убыль массы 2,32 мг/м²·ч, т.е. в 5,1 раз ниже), оксидов титана и хрома (убыль массы составила для этих покрытий 2,63 и 3,21 мг/м²·ч, т.е. скорость коррозии соответственно в 4,5 раза и в 3,7 раза ниже).

Как видно из приведенных данных, скорость коррозии композиционных покрытий зависит не только от природы частиц дисперсной фазы, но и от их содержания в растворе и в покрытии. Только для систем Ni–P–ZrO₂ и Ni–P–алмаз скорость коррозии последовательно снижается при увеличении содержания частиц дисперсной фазы в покрытии. Для остальных композиционных покрытий найдена оптимальная концентрация частиц в растворе, обеспечивающая повышенную коррозионную стойкость, не превышающая, как правило, 5–10 г/л. Этот факт свидетельствует о том, что снижение коррозионной стойкости композиционного покрытия при насыщении матрицы дисперсными частицами не может быть объяснено с позиций

Таблица 6.20. Коррозионная стойкость химических композиционных покрытий в 3% растворе NaCl при 25 °С.

Вещество дисперсной фазы	Концентрация частиц в растворе, г/л	Скорость коррозии, мг/м ² ·ч, при продолжительности испытаний		
		170 ч	340 ч	510 ч
Ni-P-матрица	-	16,25	14,86	11,85
Al ₂ O ₃	5	5,40	5,70	7,74
	10	9,19	11,77	14,69
	15	6,91	7,01	8,96
	20	3,92	4,69	8,46
Cr ₂ O ₃	5	7,05	6,30	4,17
	10	3,32	3,21	3,21
	15	5,05	6,55	6,70
	20	5,64	6,64	7,81
TiO ₂	5	3,32	2,95	2,63
	10	1,42	2,19	2,88
	15	2,76	3,76	4,49
	20	4,69	5,06	6,81
ZrO ₂	5	1,54	2,38	2,79
	10	0,95	1,59	2,89
	15	2,42	2,22	2,04
	20	1,46	1,58	1,74
TiN	5	2,70	3,28	5,65
	10	2,79	3,19	4,13
	15	1,85	2,18	4,83
	20	5,14	5,67	10,25
B ₄ C	10	5,39	5,86	6,48
	20	8,27	8,53	8,70
алмаз	25 мл/л	0,70	2,15	3,04
	37,5 л/л	1,34	2,17	3,68
	50 мл/л	0,54	1,12	2,32

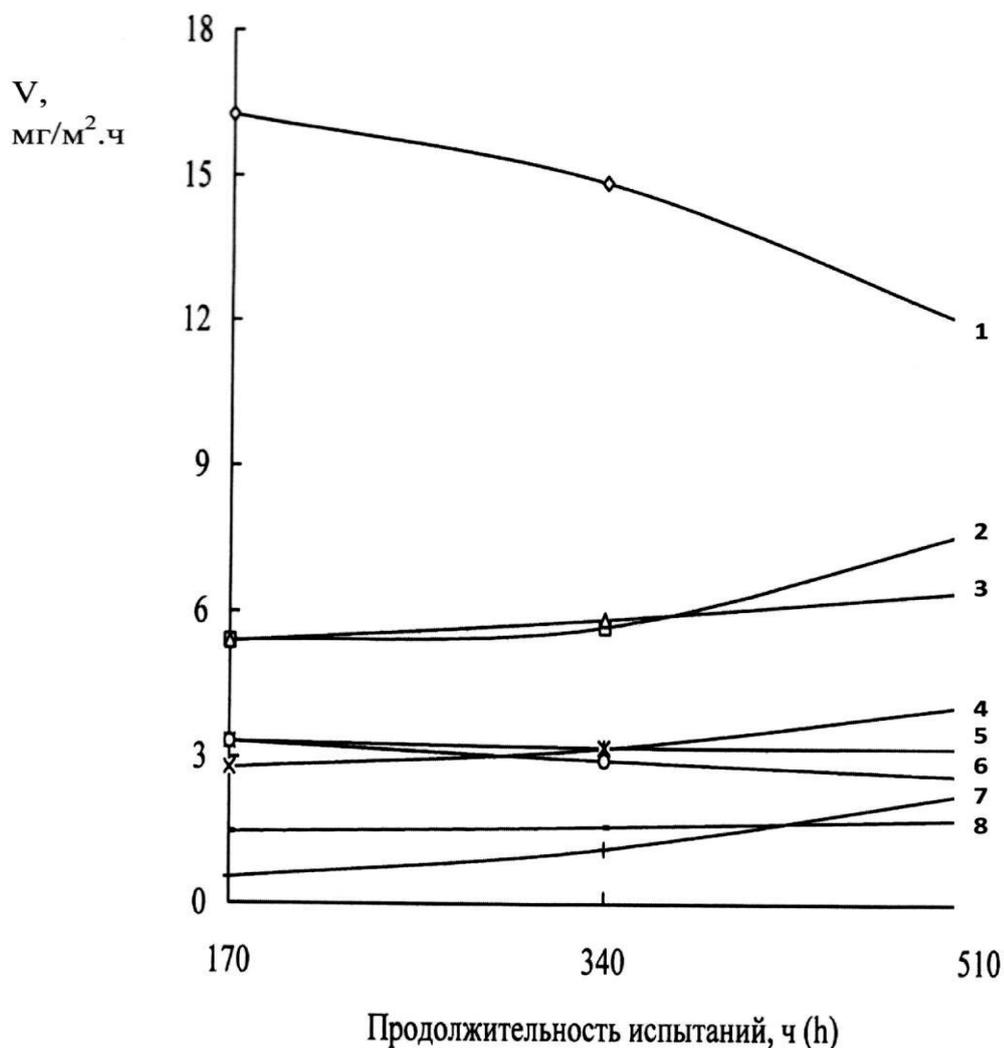


Рис.6.35. Скорость коррозии химических композиционных покрытий в 3% растворе NaCl при 25 °С. 1 – Ni–P, 2 – Ni–P–Al₂O₃, 3 – Ni–P–B₄C, 4 – Ni–P–TiN, 5 – Ni–P–Cr₂O₃, 6 – Ni–P–TiO₂, 7 – Ni–P–алмаз, 8 – Ni–P–ZrO₂.

экранирующего действия этих частиц; по-видимому, важную роль играет также электрохимическое поведение частиц.

На это указывают и измерения стационарных коррозионных потенциалов образцов с покрытиями в процессе испытаний. Их величины отличаются не только для покрытий с разной природой частиц дисперсной фазы, но и для покрытий, содержащих различное количество одинаковых частиц. Практически все испытанные композиционные покрытия характеризуются смещением потенциала коррозии в положительную сторону по сравнению с потенциалом коррозии химического никель-фосфорного покрытия. Наиболее благородный

потенциал обнаружен у образцов с покрытиями никель-фосфор-алмаз и никель-фосфор-диоксид циркония. Эти же покрытия показывают и наивысшую коррозионную стойкость из всех исследованных композитов, снижая скорость коррозии химического покрытия в 3% хлориде натрия в 5,1–6,8 раз. Повышенную коррозионную стойкость имеют также композиционные покрытия с включениями Cr_2O_3 и TiO_2 , эффективность которых по сравнению с химическим никель-фосфорным покрытием за 510 часов испытаний в 3,7–4,5 раза выше. Максимальная защитная способность этих покрытий отмечена при концентрации частиц твёрдой фазы в электролите 5–10 г/л.

Можно предположить, что коррозионная стойкость покрытий определяется совместным действием нескольких факторов: 1) экранирующим действием неактивных твёрдых частиц; 2) эффективностью включений как катодов или анодов в паре с никелем; 3) изменением содержания фосфора (и соответственно интерметаллида Ni_3P) при включении в покрытие частиц дисперсной фазы; 4) снижением пористости при введении дисперсных частиц в никель-фосфорную матрицу; 5) изменением пористости покрытия при послойном варьировании включений частиц дисперсной фазы и фосфора.

С учетом относительной дешевизны оксида хрома, высокой стабильности раствора химического никелирования в его присутствии и относительно высокой скорости осаждения химические композиционные покрытия никель-фосфор-оксид хрома представляются весьма перспективными для использования в качестве защитно-упрочняющих. Следует отметить также, что наибольшая защитная способность, микротвёрдость и износостойкость этих покрытий достигаются при одинаковых условиях автокаталитического осаждения.

6.2.3. Свойства многослойных химических покрытий

Потенциалы коррозии одного и того же композиционного покрытия, полученного в различных условиях (при различном содержании частиц твёрдой

фазы в растворе, интенсивности перемешивания раствора, различных условиях термообработки), могут значительно отличаться. Так, покрытия никель-фосфор-оксид хрома в зависимости от условий получения приобретают в растворе хлорида натрия потенциалы, отличающиеся примерно на 150 мВ (рис. 6.36).

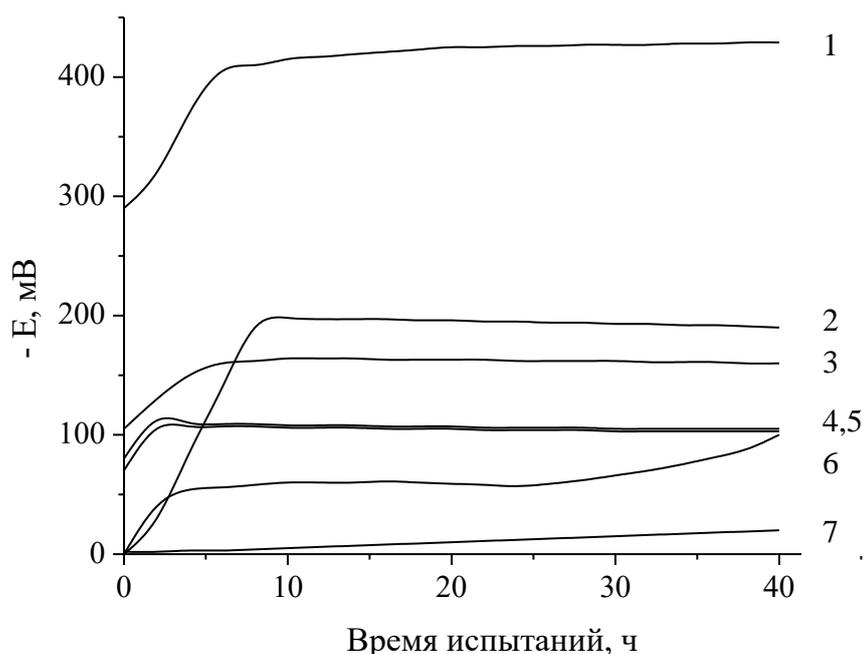


Рис. 6.36. Стационарные коррозионные потенциалы химических композиционных покрытий в 3% растворе хлорида натрия. 1 – сталь 38ХНЗМФА, 2 – Ni-P-Cr₂O₃ из раствора с перемешиванием, прогретые при 600 °С, 3 – Ni-P-Cr₂O₃ из раствора без перемешивания, 4 – Ni-P-Cr₂O₃ из раствора с перемешиванием, 5 – Ni-P, 6 – Ni-P, прогретые при 600 °С, 7 – Ni-P-Cr₂O₃ из раствора без перемешивания, прогретые при 600 °С.

Наиболее благородным потенциалом (около –30 мВ относительно стандартного водородного электрода) характеризуется установление равновесия в системе покрытие-раствор для композиционного покрытия, полученного из раствора без перемешивания после термообработки при 600 °С. Потенциал стали 38ХНЗМФА располагается более чем на 200 мВ отрицательнее, чем потенциал никель-фосфорного и композиционного Ni-P-

Cr_2O_3 покрытий. Очевидно, что указанные покрытия в паре со сталью будут служить катодами и смогут защищать ее от коррозии в 3% растворе хлорида натрия только при условии сплошности и беспористости покрытия. Покрытия, обладающие более отрицательным потенциалом, будут служить анодами в паре с покрытиями, для которых отмечен более положительный потенциал, и в той или иной степени защищать последние. Этот факт открывает перспективы для создания многослойных покрытий, в которых коррозионные потенциалы отдельных слоев определяются различием в количественном содержании частиц дисперсной фазы.

Так, нанесение двухслойного покрытия последовательным осаждением слоев из раствора с перемешиванием и без перемешивания, приведёт к формированию покрытия, потенциалы отдельных слоев которого отличаются на 50-60 мВ. Слой, полученный из неперемешиваемого раствора, обладает более электроотрицательным коррозионным потенциалом и будет служить анодом, защищая слой с более благородным потенциалом, тем самым тормозя коррозионный процесс покрытия в целом. Для такого двухслойного покрытия, прогретого при 600 °С, наоборот, более благородным потенциалом характеризуется слой, полученный без перемешивания раствора. Для двухслойных композиционных покрытий можно ожидать замедления коррозионного процесса по сравнению со скоростью растворения каждого из составляющих слоев.

Этот вывод подтверждают результаты коррозионных испытаний образцов с покрытиями никель-фосфор-оксид хрома, полученными в различных условиях, в 3% растворе хлорида натрия при комнатной температуре, приведенные в таблице 6.21 и рис. 6.37. Согласно этим данным, наиболее стойкими из однослойных покрытий оказались композиционные покрытия, полученные из раствора без перемешивания и термообработанные при 600 °С. Следует отметить, что эти покрытия отличаются наименьшей пористостью и обладают наиболее благородным стационарным потенциалом коррозии.

Таблица 6.21. Результаты коррозионных испытаний покрытий в 3% NaCl при 25 °С.

Покрытие				Скорость коррозии, г/м ² ·ч, за время испытаний, ч			
Вид	Содержание Cr ₂ O ₃ в растворе, г/л	Перемешивание	Температура обработки, °С	72	128	184	240
Ni-P	-	нет	400	0,0183	0,0214	0,0248	0,0288
			600	0,0183	0,0108	0,0090	0,0102
Ni-P-Cr ₂ O ₃	15	нет	400	0,0134	0,0126	0,0109	0,0109
			600	0,0070	0,0059	0,0046	0,0036
	15	0,1 м ³ /л·ч	400	0,0272	0,0254	0,0241	0,0219
			600	0,0052	0,0060	0,0047	0,0037
	15	0,2 м ³ /л·ч	400	0,0059	0,0127	0,0154	0,0152
			600	0,0017	0,0041	0,0062	0,0073
Двухслойное	15	0,2 м ³ /л·ч (1 слой) + нет (2 слой)	400	0,0049	0,0129	0,0162	0,0170
			600	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003
Трехслойное	15	нет (1 слой) + 0,2 м ³ /л·ч (2 слой) + нет (3 слой)	400	0,0044	0,0070	0,0086	0,0100
			600	0,0003	0,0007	0,0012	0,0023

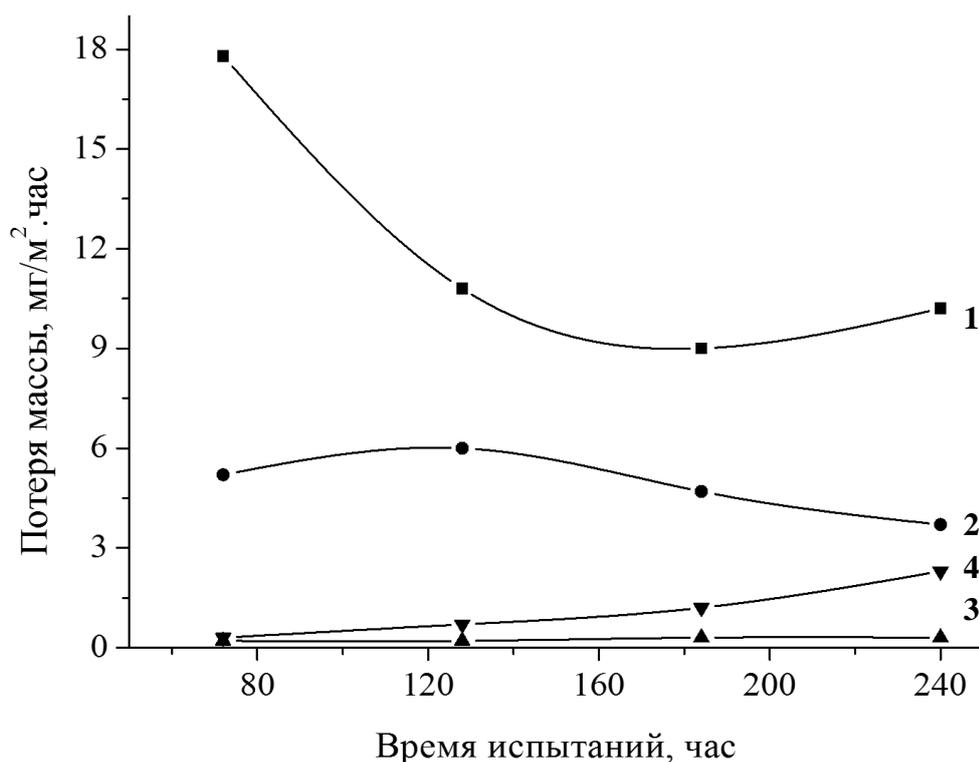


Рис. 6.37. Скорость коррозии химических покрытий, термообработанных при 600 °С, в ходе коррозионных испытаний (3% NaCl): 1 – Ni-P, 2 – Ni-P–Cr₂O₃ (с перемешиванием 0,2 м³/л·ч), 3 – двухслойное Ni-P–Cr₂O₃ (с перемешиванием 0,2 м³/л·час + без перемешивания), 4 – трехслойное Ni-P–Cr₂O₃ (без перемешивания + с перемешиванием 0,2 м³/л·ч + без перемешивания).

Многослойные композиционные покрытия, полученные чередованием слоёв из раствора с перемешиванием и без перемешивания, показывают значительно более высокую стойкость, чем однослойные. В частности, отличные результаты показывает описанное выше двухслойное покрытие, выполненное по схеме «без перемешивания + с перемешиванием» и термообработанное при 600 °С. Скорость коррозии комбинированного двухслойного покрытия на порядок ниже, чем химического никель-фосфорного покрытия, и существенно ниже, чем однослойного композиционного покрытия (на базе 240 часов).

Можно ожидать, что чередование слоёв с перемешиванием и без перемешивания раствора положительно скажется и на коррозионной стойкости других видов химических композиционных покрытий.

Выше было показано (табл. 6.18), что износ многослойных композиционных покрытий также ниже, чем однослойных. Внешний слой, полученный из электролита без перемешивания, способствует лучшему зарастиванию частиц дисперсной фазы и закреплению их в матрице никель-фосфорного сплава. В условиях трения хорошо закреплённые частицы выдерживают механическую нагрузку без выкрашивания.

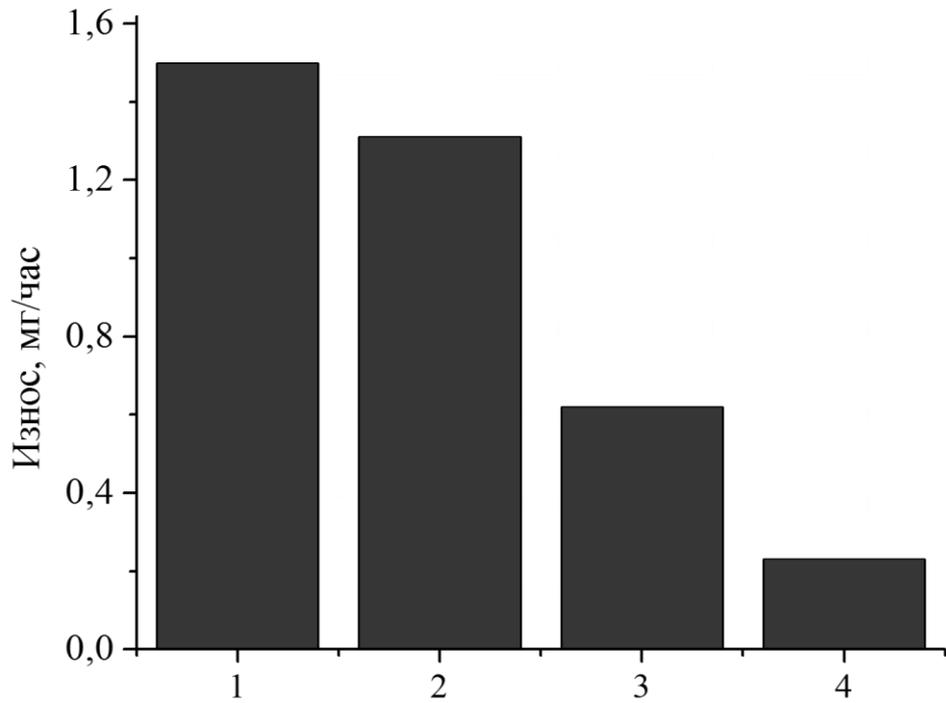
Представленные выше результаты получены при использовании аммиачного раствора химического никелирования или глицинатного раствора с пониженными концентрациями основных компонентов. Однако для получения композиционных покрытий можно использовать и другие стабильные растворы химического никелирования, в частности, разработанный высокопроизводительный глицинатно-малонатный раствор. В этом случае удаётся сохранить сравнительно высокую скорость осаждения покрытий и придать им эффективные функциональные характеристики. Результаты испытаний композиционных покрытий никель-фосфор-медь-оксид хрома, полученных из глицинатно-малонатного раствора при введении в него 15 г/л оксида хрома, представлены в табл. 6.22. Для сравнения приведены данные по свойствам композиционных покрытий, полученных из аммиачного раствора.

Химические композиционные покрытия благодаря включению твёрдых частиц способны воспринимать механическую нагрузку и противостоять износу. Однако слабым местом этих покрытий является неудовлетворительное закрепление дисперсных частиц во внешнем слое покрытия, что приводит к их выкрашиванию из поверхностного слоя покрытия в процессе трения. В то же время легированные медью химические никель-фосфорные покрытия отличаются способностью к сглаживанию поверхности, а включения меди могут играть роль твёрдой смазки. Очевидно, что сочетание двух технологий

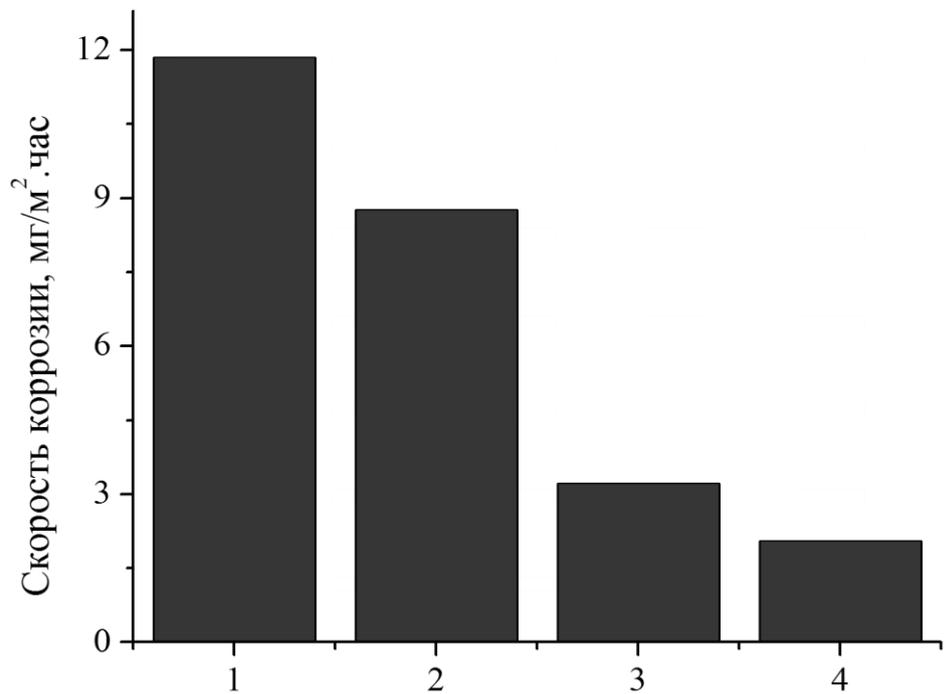
Таблица 6.22. Сравнение свойств композиционных покрытий, полученных из аммиакатного и глицинатно-малонатного растворов.

Свойство	Аммиакатный раствор		Глицинатно-малонатный раствор	
	Ni-P	Ni-P-Cr ₂ O ₃	Ni-P-Cu	Ni-P-Cu-Cr ₂ O ₃
Содержание Cr ₂ O ₃ в покрытии, %	-	11,4	-	11,0
Пористость при толщине 15 мкм, пор/см ² свежесаждённые после нагрева при 600°C (1 ч)	1,1	0,3	0,1	0,1
	0,43	0,12	0	0
Скорость осаждения при 87°C и 1 дм ² /л, мкм/ч	27,1	24,0	32,0	29,5
Микротвёрдость, МПа свежесаждённые после нагрева при 400°C (1 ч) после нагрева при 600°C (1 ч)	4120	5840	4250	5850
	7950	10090	7920	10040
	5570	8100	5540	7900
Износ в условиях граничного трения со смазкой, мг	14,95	6,20	12,80	6,30
Скорость коррозии в 3% NaCl за 510 часов, мг/м ² ·ч	11,85	6,70	9,40	6,20

позволяет эффективно решать проблему износостойких покрытий. На рис. 6.38а представлены данные по износу однослойных химических покрытий с включениями твёрдых дисперсных частиц и без них, а также комбинированных покрытий, полученных последовательным осаждением по схеме 5 мин с дисперсными частицами Cr₂O₃ + 1 мин без дисперсных частиц в электролите для осаждения Ni-P-Cu. Такие комбинированные многослойные покрытия в 6–8 раз эффективнее защищают от коррозии и износа, чем традиционные никель-фосфорные покрытия.



а)



б)

Рис. 6.38. Сравнение износостойкости (а) и коррозионной стойкости (б) различных химических покрытий: 1 – Ni–P, 2 – Ni–P–Cu, 3 – Ni–P–Cr₂O₃, 4 – послойное Ni–P–Cr₂O₃ (5 мкм) + Ni–P–Cu (1 мкм).

Вместе с тем комбинация двух технологий позволяет повысить и коррозионную стойкость покрытий ввиду пониженной пористости каждого слоя по сравнению с обычным химическим никелированием и разности потенциалов отдельных слоёв, которая препятствует развитию коррозионного процесса. Как видно из рис. 6.38б, комбинированное покрытие, полученное послойным осаждением, в 4,5–6 раз эффективнее защищает от коррозии в NaCl, чем химические покрытия.

Комбинированные покрытия можно получать либо последовательным осаждением в двух электролитах, либо в электролите для осаждения сплава никель-фосфор-медь сначала с перемешиванием, а затем без перемешивания. Таким образом, комбинация разработанных химического композиционного покрытия и покрытия никель-фосфор, легированного медью, обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными никель-фосфорными покрытиями благодаря сочетанию нескольких факторов: 1) повышенной скоростью осаждения и производительностью, характерной для глицинатно-малонатного раствора с ионами меди в качестве стабилизатора-активатора; 2) повышенной коррозионной стойкостью, определяемой низкой пористостью каждого из слоев и снижением пористости при переходе от одного слоя к другому; 3) повышенной коррозионной стойкостью за счет разницы потенциалов отдельных слоёв; 4) повышенной твердостью и износостойкостью, которые обеспечивают твердые дисперсные частицы, надёжно закреплённые в никелевой матрице, и эффект избирательного переноса меди в условиях трения. Такая комбинация – эффективный способ повышения срока службы функциональных химических покрытий и снижения затрат на ремонт и восстановление изношенных изделий.

Выводы

1. Экспериментально показано, что в щелочных глицинатных растворах можно получать тройные сплавы с молибденом, вольфрамом и медью, однако

ввиду низкой скорости осаждения, нестабильностью состава покрытий и сложностью технологического контроля за длительной эксплуатацией электролитов эти технологии уступают процессу осаждения никель-фосфорных покрытий, легированных небольшим количеством меди.

2. Легирование медью химического никель-фосфорного покрытия позволяет повысить его коррозионную стойкость и износостойкость в 1,1–1,3 раза.

3. Наилучшие антикоррозионные свойства при испытаниях отмечена у образцов со свежесозданными покрытиями, содержащими 7–9 мас.% фосфора и 0,5–1,7 мас.% меди, а для термообработанных покрытий наилучшая коррозионная стойкость получена у покрытий, содержащих 5,3–6,8 мас.% фосфора и 0,5–1,2 мас.% меди; при этом решающая роль в коррозионном поведении химических покрытий принадлежит не составу сплава, а степени дефектности его структуры (пористости), которая снижается при легировании сплава медью.

4. Сравнительными исследованиями условий получения и функциональных характеристик химических композиционных покрытий, содержащих до 20 мас.% дисперсных частиц твёрдых материалов (оксидов хрома, титана, циркония, алюминия, карбида бора, нитрида титана, синтетического алмаза), показано, что скорость осаждения композиционных покрытий незначительно уступает скорости получения химических никель-фосфорных покрытий, стабильность растворов весьма высока, а полученные покрытия обладают пониженной пористостью.

5. Сравнительными испытаниями показано, что наилучшей коррозионной стойкостью, микротвёрдостью и износостойкостью обладают композиционные химические покрытия, включающие частицы синтетического алмаза и оксида хрома; их характеристики в 2,5–6 раз выше, чем свойства Ni-P покрытий.

6. Установлено, что послойное осаждение химического композиционного покрытия и никель-фосфорного покрытия, легированного медью, позволяет в

4,5–7,5 раз увеличить коррозионную стойкость и износостойкость химических покрытий и существенно увеличить их срок службы, способствуя значительному снижению затрат материалов и энергии на ремонт изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Экспериментально показано, что стабильность раствора при длительном использовании может быть обеспечена введением лигандов, образующих прочные комплексы с никелем, и выбором эффективных стабилизаторов процесса, пресекающих развитие объёмной реакции. Выдвинута концепция билигандного раствора химического никелирования, согласно которой при наличии нескольких лигандов в растворе ионы никеля распределяются между различными комплексами; стабильность раствора при длительном использовании обеспечивается более прочным комплексом, образующимся в объёме раствора, а высокая скорость осаждения достигается за счёт преимущественного разряда менее прочного комплекса, образующегося вблизи покрываемой поверхности в условиях подкисления раствора за счёт окисления гипофосфита. Концепция экспериментально обоснована на примере глицинатно-малонатного раствора химического никелирования.

2. Сравнительными испытаниями стабилизаторов различной химической природы определена высокоэффективная бифункциональная комбинация ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} , предотвращающая протекание побочной объёмной реакции и обеспечивающая активирующее действие в отношении основной реакции автокаталитического осаждения покрытий. Установлено, что в присутствии бифункциональной композиции формируются покрытия со сглаженным микрорельефом и пониженным количеством макродефектов структуры.

3. Исследовано влияние кислотности раствора в широком диапазоне pH (4–10) на скорость осаждения и состав получаемых покрытий и установлено, что наибольшая скорость осаждения Ni-P покрытия достигается в растворах со средой, близкой к нейтральной (pH 6,5–7,5). Экспериментально определен оптимальный количественный состав раствора химического никелирования, обеспечивающий высокую скорость осаждения покрытий и их стабильный

состав. При температуре 90–95 °С из этого раствора осаждаются покрытия, содержащие 0,7–2 мас.% меди и 6–8 мас.% фосфора, со скоростью 40–50 мкм/ч, что превосходит показатели для известных растворов химического никелирования.

4. Установлено, что увеличение плотности загрузки до 5–9 дм²/л обеспечивает повышенную производительность процесса и способствует снижению энергозатрат и расхода химикатов, благодаря чему без дополнительных затрат достигнута повышенная производительность процесса и экономия химикатов и энергии по сравнению с гальваническим никелированием и известными технологиями осаждения сплава никель-фосфор. Показано, что увеличение плотности загрузки не приводит к значительному изменению состава и свойств получаемых покрытий.

5. Предложена ускоренная методика стабилизации оптимального состава раствора для автокаталитического осаждения никель-фосфорных покрытий при его длительном использовании по одному параметру (массе покрытия или концентрации ионов никеля) и схемы периодического и непрерывного корректирования и регенерации раствора. Показано, что высокопроизводительное автокаталитическое осаждение покрытий на основе сплава никель-фосфор в условиях корректирования и регенерации состава раствора обеспечивает увеличение жизненного цикла раствора, снижение расхода химикатов на процесс нанесения покрытий и утилизацию отработанного раствора.

6. Определено, что энергосбережения при химическом никелировании можно достичь: 1) рациональным выбором рабочей температуры раствора исходя из назначения покрытий и требований к их свойствам; 2) соответствия состава раствора и условий осаждения применяемой температуре; 3) увеличением плотности загрузки, позволяющей проводить осаждение при пониженных температурах. Для высокопроизводительного осаждения защитных и износостойких покрытий рекомендовано осаждение при

температуре 90–95 °С, для осаждения тонкослойных покрытий и металлизации неэлектропроводных материалов – осаждение при температуре 50–70 °С, для металлизации материалов с высокоразвитой поверхностью – осаждение при комнатной температуре. Разработаны высокоэффективные технологии автокаталитического осаждения покрытий из растворов химического никелирования с учетом особенностей протекания процесса при разных температурах и состава получаемых покрытий, определены области их использования и рекомендованы новые применения химических покрытий, в частности, для создания материалов, эффективно экранирующих электромагнитные излучения. Показано, что проведение процесса при температурах 60–80 °С в условиях повышенной плотности загрузки позволяет достичь производительности процесса, которая обеспечивается осаждением при температуре 90–95 °С и стандартной загрузке, что позволяет снизить рабочую температуру раствора и удельные затраты энергии и химикатов на единицу получаемой продукции.

7. Экспериментально показана возможность получения в щелочных глицинатных растворах тройных сплавов с молибденом, вольфрамом и медью, однако ввиду их низкой скорости осаждения, нестабильности состава покрытий и сложности технологического контроля за длительной эксплуатацией электролитов перспективнее применение технологии осаждения никель-фосфорных покрытий, легированных небольшим количеством меди (0,5–2 мас.%). Эти покрытия обладают более высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью, чем традиционные химические никель-фосфорные покрытия, причем благодаря постоянству состава их функциональные характеристики более стабильны. Показано, что решающая роль в коррозионном поведении химических покрытий принадлежит не составу сплава, а степени макродефектности его структуры; легированные медью покрытия обладают пониженной пористостью и повышенной защитной способностью. Повышенная износостойкость покрытий, легированных медью,

объясняется эффектом избирательного переноса, при котором включения меди в покрытие играют роль твердой смазки в условиях граничного трения.

8. На основании исследований условий получения и функциональных характеристик химических композиционных покрытий, содержащих до 20 мас.% дисперсных частиц твёрдых материалов (оксидов хрома, титана, циркония, алюминия, карбида бора, нитрида титана, синтетического алмаза) установлена возможность существенного увеличения коррозионной стойкости, микротвёрдости и износостойкости покрытий на основе сплава никель-фосфор. определены оптимальные природа, размер и концентрация дисперсных частиц и условия осаждения композиционных покрытий с улучшенными функциональными характеристиками. Сравнительными испытаниями показано, что наилучшей коррозионной стойкостью, твёрдостью и износостойкостью обладают композиционные химические покрытия, включающие частицы синтетического алмаза и оксида хрома; их функциональные характеристики в 2,5–6 раз выше, чем свойства покрытий сплавом никель-фосфор, что предопределяет более длительный срок эксплуатации изделий с химическими композиционными покрытиями и снижение затрат на их ремонт и восстановление.

9. Показано, что послойное осаждение химического композиционного покрытия и никель-фосфорного покрытия, легированного медью, позволяет в 4,5–7,5 раз увеличить коррозионную стойкость и износостойкость покрытий на основе сплава никель-фосфор и существенно увеличить их срок службы. Высокая эффективность этой комбинации определяется совместным действием ряда факторов: 1) повышенной скоростью осаждения и производительностью, характерной для покрытия Ni-P-Cu; 2) повышенной коррозионной стойкостью благодаря низкой пористости каждого из слоёв и снижению пористости при переходе от одного слоя к другому; 3) повышенной коррозионной стойкостью за счёт разницы потенциалов отдельных слоёв; 4) повышенной твёрдостью и износостойкостью, которые обеспечивают твердые дисперсные частицы,

надежно закреплённые в никелевой матрице, и явление избирательного переноса меди в условиях граничного трения.

10. На основании проведенных исследований разработаны 5 энерго- и ресурсосберегающих технологических процессов автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор для получения покрытий различного назначения; разработанные технологии прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование). // В кн.: Гальванотехника. Справ. / Под ред. Гинберга А.М. – М.: Металлургия. 1987. - С. 365-401.
2. Brenner A., Riddell G. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction // Journal of research of the National Bureau of Standards. – 1946. - Vol.37. - P. 31-34.
3. Brenner A., Riddell G. Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction // Journal of research of the National Bureau of Standards. – 1947. - Vol.39. - P. 385-395.
4. Gutzeit G. Kanigen Nickel Plating // Metal progress. – 1954. - Vol. 66, №1. – P.113 – 120.
5. Gutzeit G. Industrial nickel coating by chemical catalytic reduction // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 1955-1956. - Vol. 33. – P. 383-415.
6. Gutzeit G., Мapp E. Kanigen chemical nickel plating // Corrosion Technology. – 1956. - Vol. 3, №10. – P. 331-336.
7. ГОСТ 9.305–84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – 1985. - Издательство стандартов.
8. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. – М.: АН СССР, 1960. – С. 7–194.
9. Горбунова К.М., Никифорова А.А., Садаков Г.А. Современное состояние проблемы нанесения покрытий методом восстановления металлов гипофосфитом // Итоги науки. Электрохимия. 1966. - С. 5-55.
10. Хоперия Т.Н. Химическое никелирование / Т.Н. Хоперия. М.: Наука. - 1985. - 210 с.

11. Свиридов В.В. и др. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Минск: изд-во «Университетское», 1987. - 270 с.
12. Вишенков С.А., Каспарова Е.В. Повышение надежности и долговечности деталей машин химическим никелированием / М., Машгиз, 1963.– 97 с.
13. Рябченков А.В., Велемицина В.И. Упрочнение и защита от коррозии деталей методом химического никелирования / М., Машиностроение. 1965. – 128 с.
14. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс / Л.: Химия, 1985. – 144 с.
15. Головчанская Р.Г., Кругликов С.С. Химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М.: ВИНТИ. -1988. Т.25. – С.79-135.
16. Хоперия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов / М.: Металлургия. - 1982. - 144с.
17. Mallory G.O., Hajdu J.B.. Electroless Plating: Fundamentals and Applications. // American Electroplaters and Surface Finishing Society, Norwich, New York, 1996. – P. 538.
18. Schlesinger M. Electroless Deposition of Nickel // John Wiley & Sons Inc., Canada, 2000. – P. 667.
19. Schlesinger M. Electroless Deposition of Nickel // In: Modern Electroplating, Fifth Edition. – 2010. – P.447 – 458.
20. Agarwala R.C., Agarwala V. Electroless alloy/composite coatings: a review. // Sadhana - 2003.- №28.– P. 475.
21. Marshal J.H. The nickel metal catalyzed decomposition of aqueous hypophosphite solution // J. Electrochem. Soc. 1983. - V. 130, № 2. - P. 369-373.
22. Розенблюм Р.Г., Дьяков А.А. О самопроизвольном разложении растворов химического никелирования // Защита металлов. - 1970. - Т. 6, № 1. - С. 72-76.

23. Рябченков А.В., Велемицина В.И., Макаров В.А., Алексеева Л.Н. Анодная защита ванн химического никелирования от осаждения покрытия // Защита металлов. – 1971. – Т.7, №6. – С.718.

24. Садаков Г.А., Кольчевский А.К. Анодная защита ванны – реактора химического никелирования // Защита металлов. – 1983. – Т. 19, №2. – С.314.

25. А.с. СССР №223560. Способ защиты ванн химического никелирования от осаждения покрытия / Рябченков А.В., Велемицина В.И., Алексеева Л.Н. - 1977. Бюл. №25.

26. Рябченков А.В., Овсянкин В.В., Ногин М.И., Алексеева Л.Н. Способ защиты технологического оборудования от осаждения на его поверхности при химическом никелировании // Защита металлов. – 1983. – Т.19, №2. – С. 312.

27. Прусов Ю.В., Макаров В.Ф. Анодная защита реактора в процессе химического никелирования // Межвузовский сборник «Прикладная электрохимия». – Казань. – 1977. - Вып.6. – с.76-78.

28. Макаров В.Ф. Разработка раствора химического никелирования многократного использования в автомате с анодно защищенным реактором / Дисс. канд. техн. наук. – Горький. 1984.

29. Кропоткина Г.В. Установка химического никелирования УХН-901 многократного действия // Тез. докл. совещания «Новое в технологии гальванических покрытий». Киров. – 1974. – С.28-30.

30. А.с. СССР №724607. Установка для химического никелирования // Рябченков А.В., Овсянкин В.В., Алексеева Л.Н., Эрман Е.Л., Ногин М.И. – №2533690/22-02. Заявл. 05.10.77, опубл. 30.03.1980. Бюл.№12.

31. Прусов Ю.В., Макаров В.Ф., Головушкина Л.В. Опыт эксплуатации автомата химического никелирования // ОНТС: Средства связи. – 1982. - №3. – С.66-68.

32. Прусов Ю.В., Макаров В.Ф. Автоматизированная установка химического никелирования // Материалы конференции «Прогресс в

технологии нанесения металлических защитных покрытий». – Уфа. – 1979. – С. 84-87.

33. Макаров В.Ф., Прусов Ю.В., Флеров В.Н. Оптимизация химического никелирования в автоматизированной установке // Защита металлов. - 1980.- Т. 16, №3. - С. 360-362.

34. Осадченко И. М. Электрохимия фосфорсодержащих соединений. – Волгоград: ВолГУ. – 2001. – С. 5–61.

35. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions. – Oxford: Univ. Press. – 1966. – P. 516.

36. Trassatti S., Alberti A. Перевод статьи: Анодное окисление гипофосфорной и фосфористой кислот на платиновых и палладиевых электродах. // *Laricerca scientifica*. – 1965. Parte 2, Ser. A.-8, №5. – P. 1012–1015.

37. Hickling A., Johnson D. Anodic behaviour of phosphites and hypophosphites // *Journal of electroanalytical chemistry*. – 1967. Vol. 13, №1. – P. 100–106.

38. Елифанова Е. С., Прусов Ю. В., Флеров В. Н. Об окислении гипофосфита натрия в водных растворах. // *Электрохимия*. – 1977. Т. 13, №12. – С. 1866–1868.

39. Bach A. Spaltung des Wassers durch hypophosphite in Gegenwart von Palladium als Katalysator // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. – 1909. - Vol.42. - P. 4463.

40. Wieland H., Winkler A. Mechanism of oxidation processes V. Oxidation of aldehydes // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1923. - Vol.431. – P. 301-322.

41. Franke W., Mönch J. Mechanism of the fission of hypophosphite with deuterium as an indicator// *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1941. - Vol.550. – P. 1-30.

42. Brenner A. Electroless Plating Comes of Age // *Metal Finish*. – 1954. - Vol. 52, №11. – P. 68-76.

43. Brenner A. Electroless Plating Comes of Age // *Metal Finish*. – 1954. – Vol. 52, №12. – P. 61-68.
44. Шарло Г. Методы неорганической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М. – Л.: Химия, 1965. – 866 С.
45. Горбунова К.М. Осаждение металлических покрытий химическим восстановлением // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. – 1980. – Т.25, №2. – С.175 – 188.
46. Рябина Е.И. Кинетика анодного окисления гипофосфит-иона и осаждение сплавов системы Ni-P в присутствии органических добавок / Дисс. канд. хим. наук. – Воронеж. 2003.
47. Djokic S.S. Electroless deposition of metals and alloys // In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. - №35.Ch.2. 2002.- P.51.
48. Bremner J. Nickel Plating by Chemical Reduction.// *Nature*. – 1948. - Vol. 162. - P.183.
49. Gutzeit G. Outline of chemistry involved in process of catalytic nickel deposition from aqueous solution // *Plating*. – 1959. Vol. 46, №10. – P. 1158-1164.
50. Gutzeit G. An outline of chemistry involved in process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. Part. I. // *Plating*. - 1959. - V.46, N 10. - P. 1158-1164.
51. Gutzeit G. An outline of chemistry involved in process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. Part. II. // *Plating*. - 1959. - V.46, N 11. P. 1275-1278.
52. Gutzeit G. An outline of chemistry involved in process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. Part. III. // *Plating*. - 1959. - V.46, N 12.P. 1377-1378.
53. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Восстановление никеля гипофосфитом. Ч.1. Условия образования и некоторые свойства покрытий. Ч.2. Вопросы механизма реакции. // *ЖФХ*. – 1964. - Т. 28, №5. - С. 883 - 901.

54. Сутягина А.А., Горбунова К.М., Глазунов М.П. К вопросу о механизме реакции химического никелирования // Доклады АН СССР. – 1962. - Т.147, № 5. - С.533.
55. Müller K. // Metalloberfläche. - 1960. - V.14, №3. – P. 65.
56. Ишибаши С. // Kepts, Himeji Nechn. Coll. - 1960, №12.– P. 60.
57. Minjer de C., Brenner A. Studies on electroless nickel plating // Plating. – 1957. - Vol. 44, №12. - P. 1297- 1305.
58. Сутягина А.А., Горбунова К.М., Глазунов М.П. Изучение механизма восстановления никеля гипофосфитом с применением дейтерия в качестве индикатора// Журнал физической химии. - 1963, 37, №9. - С. 2022-2027.
59. Hersch P. Discussion // Trans. Inst. Metal Finish. - 1956, 33. – P.417-418.
60. Lukes R.M. The mechanism of the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite // Plating. –1964. –V.51, №10. – P. 969-971.
61. Pearlstein F. and Weightman R.F. // Electrochem. Technol. – 1968. - №6. – P. 427.
62. Ивановская Т.В., Горбунова К.М. К вопросу о механизме каталитического восстановления металлов гипофосфитом // Защита металлов. - 1966. - Т.2. № 4. - С.477-481.
63. Никифорова А.А., Садаков Г.А. Рассмотрение механизма реакций, протекающих в процессе химического никелирования // Электрохимия. - 1967. - Т.3, №10. – С. 1207-1210.
64. Raunovic M. Electrochemical aspects of electroless nickel deposition // Plat. and Surface Finish. - 1983. - V.70. N 2. - P.62-66.
65. Rapson W., Groenwald T. // Gold. Bull. - 1975, V.8, №4. – P. 119.
66. Геренрот Ю.Е., Ковальчук Л.П. // Защита металлов. - 1975, №11. - С. 242.
67. Садаков Г.А., Слепенкова З.К. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов // Электрохимия. - 1973, Т.9, №8 - С. 11-16.

68. Горбунова К.М. Электрохимические характеристики никеля в процессе его восстановления гипофосфитом / К.М. Горбунова, А.А. Никифорова // Защита металлов. 1965. - Т. 1, № 1. - С. 63-69.

69. Горбунова К.М., Никифорова А.А. К вопросу о механизме реакции восстановления фосфора при образовании никель-фосфорных покрытий // Защита металлов. – 1969. - Т.5, № 2. - С. 195.

70. Садаков Г.А., Слепенкова З.К. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов // Электрохимия. - 1976, Т.12, №1 - С. 16-22.

71. Саранов Е.И., Соловьева Г.В. Использование электрохимической гипотезы для описания процесса химического никелирования с применением гипофосфита в щелочных глициновых растворах // Электрохимия. - 1978. -Т. 14. № 7. -С. 1024-1026.

72. Садаков Г.А., Горбунова К.М. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов // Электрохимия. - 1980. - Т. 16, №2. -С. 230-235.

73. Machu W., El-Gendi S. Einfluss von Schwer metallsalzen auf den Glanz und die Abscheidungs geschwindigkeit beider Stromlosen Abscheidung von Nickel // Metalloberfläche. –1959. - Vol. 13, №4. - P. 97-103.

74. Abrantes L.M., Correia J.P. On the mechanism of electroless Ni–P plating // J. Electrochem. Soc. – 1994, №141. - P. 2356.

75. Abrantes L.M., Oliveira M.C., Vieil E. A probe beam deflection study of the hypophosphite oxidation on a nickel electrode // Electrochim. Acta. – 1994. - № 41, №9. – P.1515-1524.

76. Abrantes L.M., Oliveira M.C. Progress in the understanding of the hypophosphite oxidation on the nickel single crystals // Electrochim. Acta. – 1996. - № 43, №10. – P.1703-1711.

77. Donahue F.M., Yu C.U.A study of the mechanism of the electroless deposition of nickel // Electrochem. Acta. – 1970. – V. 35. – P. 237-239.

78. Minjer de C.H. Passivation phenomena of electroless nickel-phosphorus surface // *Electrochimica acta.* - 1979. - Vol. 24. N 10. P. 1061-1069.

79. Ohno I., Wakabayashi O. and Haruyama S. // *J. Electrochem. Soc.* – 1985.- №132. – P.2323.

80. Mital C.K., Shrivastava P.B. and Dhaneshwar R.G. // *Metal Finishing.*– 1987. - №85(6).–P. 87.

81. Gylienė O., Vaškėlis A., Tarozaitė R. and Jagminienė A. Electrochemical investigations of Ni–P electroless deposition in solutions containing aminoacetic acid // *Chemija.* – 2007. -V. 18, No.1. -P. 1–7.

82. Okinaka Y., Osaka T. Electroless deposition processes: fundamentals and applications // In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering.* -1994. Vol.3. ch.2.- P.55-116.

83. Ohno I. // In: *ECS Proc.* - 1988. Vol. 97-27.- P.255.

84. O`Sullivan E.J. Fundamental and practical aspects of the electroless deposition reaction // In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering.* - 2001. - Vol.7. Ch.5. - P.225-273.

85. Hari Krishnan K., John S., Srinivasan K.N., Praveen J., Ganesan M., Kavimani P.M. An overall aspect of electroless Ni-P depositions – a review article // *Metal. Mater.Trans.* - 2006. - A37A.– P. 1917.

86. Salvago G., Cavalotti P.L. Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite // *Plating*, 1972, V.59, №7. – P. 665-671.

87. Cavalotti P., Salvago G. Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite. II Characteristics of the process // *Electrochem. Metal.* - 1968. - V.3. – P. 239-266.

88. Salvago G., Cavalotti P. Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite // *Plating.* - 1972. - №59 (7). – P. 665-671.

89. Randin J.P., Hintermann H.E. A calorimetric study of the electroless deposition of nickel // *J. Electrochem. Soc.* – 1970. - №117. –P. 160.

90. Cavallotti P., Salvago G. Characteristics of electroless plating of nickel, cobalt and their alloys // In: *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, PV. 87-17, ECS Proc. Series, Pennington, NJ, 1987. - P. 327.

91. Cavallotti P.L, Nobili L., Colombo D., Krüger F. Control of Ni-P and Co-P chemical deposition with transient voltage curves and structure of the deposits // *Trans. Inst. Metal Finish.* – 1990. - V. 68. - P. 55.

92. 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. - №47. – P. 161.

93. Cavallotti P.L., Magagnin L., Cavallotti C. Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless Ni-P // *Electrochimica Acta.* - 2013. - №114. - P. 805 – 812.

94. Chaberek S. Jr., Courtney R.C., Martell A.E. Stability of Metal Chelates. II. β -Hydroxyethyliminodiacetic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. - V. 74. – No. 20. - P. 5057-5060.

95. Homma T., Komatsu I., Tamaki A., Nakai H., Osaka T. Molecular orbital study on the reaction mechanisms of electroless deposition processes // *Electrochim. Acta* – 2001. - №47. – P. 47.

96. Kunimoto M., Nakai H., Homma T. Density functional theory analysis of reaction mechanism of hypophosphite ions on metal surfaces // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. - №158 (9). – P.585.

97. Kunimoto M., Nakai H., Homma T. Density functional theory analysis for orbital interaction between hypophosphite ions and metal surfaces // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. - №158. – P. 626.

98. Zeng Y., Zheng Y., Yu S., Chen K., Zhou S. An ESR Study of the Electrocatalytic Oxidation of Hypophosphite on a Nickel Electrode // *Electrochem. Commun.* - 2002. - V.4, №4. - P. 293-295.

99. Nakai H., Homma T., Komatsu I., Osaka T. Ab Initio Molecular Orbital Study of the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Ion as a Reductant for an Electroless Deposition Process // *J. Phys. Chem.* - 2001. - V.105, №9. - P.1701-1704.

100. Zeng Y., Liu S., Ou L., Yi J., Yu S., Wang H., Xiao X. Density functional study of hypophosphite adsorption on Ni (111) and Cu (111) surfaces // *Appl. Surf. Sci.* - 2006. - V.252, №8. - P. 2692-2701.

101. Zeng Y., Zhou S. In situ UV-Vis spectroscopic study of the electrocatalytic oxidation of hypophosphite on nickel electrode // *Electrochemistry Communications.* - 1999. - No. 1. - P. 217-222.

102. Guofeng Cui, Hong Liu, Gang Wu, Jianwei Zhao, Shuqin Song and Pei Kang Shen. Electrochemical Impedance Spectroscopy and First-Principle Investigations on the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Anion in the Electroless Deposition System of Nickel // *J. Phys. Chem.* - 2008, 112, 4601-4607

103. Павлов Н.В., Бондарь В.В. О полярографическом поведении фосфорноватистой кислоты и её солей // *Электрохимия.* –1971. Т.7, №8. – С. 1237–1238.

104. Томилов А.П. и др. Полярографическое поведение фосфористой кислоты // *Электрохимия.* - 1975. - Т.11, № 8. - С. 1213-1214.

105. Павлов Н. В., Бондарь В. В. Поведение гипофосфита натрия на ртутном капельном электроде // М.: ВИНТИ АН СССР. – 1971. – С. 23.

106. Муллаянов Р. Х., Вахидов Р. С. Катодное поведение гипофосфит-ионов в водноэтанольном растворе // *Электрохимия.* –1976. – Т. 12, №8. – С. 1329–1331.

107. Вахидов Р. С., Бакиров М. Н. Адсорбция некоторых анионов фосфора на меди // *Докл. АН СССР.* – 1976. - Т. 216, №6. – С. 1312–1314.

108. Пирцхалава Дж., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. Адсорбция анионов фосфорной кислоты, хлора и йода на поверхности гладкого платинового электрода // *Электрохимия.* – 1970. - Т. 6, №1. – С. 110–114.

109. Бакиров М. Н., Вахидов Р. С. Адсорбция некоторых кислородсодержащих анионов фосфора на меди // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Матер. Всес. Симпозиума. – Тарту. – 1975. - Т. 4. – С. 21–24.
110. Вахидов Р. С., Бакиров М. Н. Адсорбция анионов фосфорной кислоты на твёрдых электродах // Электрохимия. – 1975. - Т. 11, №2. – С. 282–285.
111. Бакиров М. Н., Вахидов Р. С., Ландау М. А. Электронная структура и кинетика адсорбции некоторых оксианионов фосфора на твёрдых электродах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Матер. Всес. Симпозиума. – Тарту. – 1978. – С. 26–29.
112. Бакиров М. Н., Вахидов Р. С., Иослович Н. В. О кинетике адсорбции некоторых оксианионов фосфора на твёрдых электродах // Электрохимия. – 1980. - Т. 16, №7. – С. 1012–1016.
113. Вахидов Р.С. О катодном восстановлении никель-фосфорного сплава // Химия и химическая технология. – Алма-Ата. – 1971. – №2. – С. 164–169.
114. Вахидов Р. С. О механизме включения фосфора в катодный осадок // Сб. трудов Всесоюзной межвузовской научной конференции по теории процессов цветной металлургии / Алма-Ата. – 1971. – С. 372.
115. Вахидов Р. С., Попов В. И., Старченко А. А., Баешов А. Б. Влияние материала катода на периодические колебания потенциала при электроосаждении никель-фосфорных сплавов // Изв. вузов: Химия и хим. технология. – 1972. - Т. 15, №7. – С. 1050–1052.
116. Вахидов Р.С., Старченко А. А., Попов В. И., Ситдикова С.Г., Бакиров М.Н., Муллаянов Р.Х., Авербух М.Е., Лукьяница И.А. и др. Электроосаждение сплавов фосфора с некоторыми металлами // 5-е Всес. совещание по электрохимии: Тезисы докл. – Москва. – 1974. - Т. 2. – С. 39–41.

117. Scholder R., Heckel H., Anorg Z. Uber Schwerzmetallphosphide // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. - Vol. 198. - P. 329-351.
118. Бродский А.И., Стражеско Д.Н., Червяцова Л.Л. Обмен изотопов фосфора в системах $\text{H}_3\text{PO}_2\text{-H}_3\text{PO}_3$ и $\text{KH}_2\text{PO}_2\text{-KH}_2\text{PO}_3$ и таутомерия фосфорноватистой кислоты // Доклады АН СССР. – 1950. - Т. 75, №6. – С. 823-825.
119. Юсис З.З., Ляуконис Ю.Ю. Стехиометрия реакции образования фосфора при восстановлении никеля (II) гипофосфитом // Журнал неорганической химии. – 1989. - Т.34, №2. – С. 337-341.
120. Юсис З.З., Ляуконис Ю.Ю., Лянкайтене Ю.И., Луныцкас А.М. О реакции образования фосфора в процессе химического никелирования // Защита металлов. - 1988. - Т. 22, № 5. - С. 843-844.
121. Петухов И. В. Топография и микрорельеф Ni-P покрытий, получаемых методом химического осаждения. // Современные аспекты электрокристаллизации металлов: Тезисы докл. конф., посв. 80-летию со дня рожд. акад. А. Н. Барабошкина. Екатеринбург. –2005: изд-во института высокотемпературной электрохимии: 2005. – С. 118-119.
122. Мухина А. Е., Юдина Т. Ф., Строгая Г. М. Влияние органических добавок на свойства Ni-P покрытий // Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях: Тезисы докл. Международ. конф. Кострома: изд-во КГТУ. – 2004. – С. 152–153.
123. Петухов И.В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий // Электрохимия. – 2008. - Т.44, №2. - С. 161-172.
124. Петухов И.В., Семенова В.В., Медведева Н.А., Оборин В.А. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni-P покрытий // Вестник Пермского университета. Химия. - 2011. Вып.3. - С.47-56.

125. Khan E., Oduoza C. F., Pearson T. Surface characterization of zincated aluminium and selected alloys at the early stage of the autocatalytic electroless nickel immersion process // *J. Appl. Electrochem.* – 2007. - V. 37. – P. 1375–1381.

126. Иванова С.Б. Механизм и кинетика фазообразования при формировании никелевых покрытий на стали и чугуна. Дисс. канд. хим. наук // Саратов. – 2000.

127. Goldenstein A., Rostoker W., Schossberger F., Gutzeit G. Structure of chemically deposited Nickel // *Journal of Electrochemical Society.* – 1957.- Vol.104, №2. - P. 104-110.

128. Моисеев В.П. Структура и фазовые превращения в осадках химически восстановленного никеля / Дисс.канд. физ.-мат. наук. - М., 1964.

129. Graham A.H., Lindsay R.W., Read H.J. The Structure and Mechanical Properties of Electroless Nickel // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. - V. 112, No.4. – P. 401-413.

130. Lee W.G. // *Plating.* - 1960, 47. - P. 288.

131. Parker K. // *Plating.* - 1974. - №61. – P. 834.

132. Черных И. Н., Зубова Е. В., Савранский В. В., Томилов А. П. Исследование электрохимических свойств чёрного фосфора // *Электрохимия.* – 1980. - Т. 16, №12. – С. 1797–1800.

133. Медведева Н.А. Электрохимические, электрокаталитические и микроструктурные аспекты процесса химического осаждения Ni-P покрытий / Дисс. канд. хим. наук. - Пермь. 2011.

134. Lu G., Zangary G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media // *Journal of the Electrochemical Society.* - 2003. – V. 150, No.5. – P. A551-A557.

135. Paseka I. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni-P electrodes // *Electrochimica Acta.* – 1995. – V.40, No.11. - P. 1633-1640.

136. Krolikowski A., Wiesko A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V.47. - P. 2065-2069.
137. Binary Phase Diagrams. Chief ed. Massalski T.B. // American Society for Metals, Metals Park, OH. - 1986.
138. Keong K.G., Sha W., Malinov S. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content// *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. – V.334. №1-2. - P.192-199.
139. Горбунова К.М., Никифорова А.А. Химическое никелирование // Московский дом науч.-тех. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1958. Сб. 1.– С. 1.
140. Gawrilov G. Chemical (electroless) nickel plating // Redhill: Portcullis Press. - 1974. – 190 p.
141. Митани Х., Сёдзи К., Камбэ Т. // *J. Metal Finish. Soc. Japan*. – 1966.- №17 (10). – P. 379.
142. Hur K.H., Jeong J.H., Lee D.N. Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits // *Journal of Materials Science*. - 1990. – V. 25. №5. - P.2573-2584.
143. Bozzini B., Cavalotti P.L. Evidence of clustering in X-ray amorphous Ni-P prepared by autocatalytic chemical deposition// *Scripta Materialia*. - 1997. – V. 36, №11. - P.1245-1248.
144. Bakonyi I., Cziraki A., Nagy I., Hosso M. Crystallization characteristics of electrodeposited amorphous Ni-P alloys. // *Z. Metallkd.* 1986. 77. - P. 425–432.
145. Kuo K.H., Wu Y.K., Liang J.Z., Lai Z.H. // In: Proc. 8th European Congress on Electron Microscopy Budapest. - 1984. -P. 913.
146. Agarwala R.C., Ray S. // *Z. Metallkde.* - 1992. – V. 83. – P.203–207.
147. Martyak N. M., Wetterer S., Harrison L., Meneil M. Annealing behavior of electroless nickel coatings. // *Metal Finish.* – 1994. - Vol. 92, №6. – P. 111–113.

148. Беляев П. П., Зильберфарб М. И., Гаретовская М. П. Металлические покрытия в химическом машиностроении // - М.: Машгиз. – 1951. Сб. 11. – С. 144.
149. Панченко С. М., Крохина М. А. Химическое никелирование // М. 1954. №2. – С. 17.
150. Соловьев Н. А. Исследование процесса никелирования без наложения тока с буфером из фтористого аммония // Журнал прикладной химии. – 1959. Т. 32, №3. – С. 566-572.
151. Эфрос Д. И., Шарыгина З. В., Музычук Н. А. Химическое никелирование деталей машин в щелочных растворах // Горький: ЦБТИ. – 1958. – 35 с.
152. Van Royen. Influence of heat treatment on properties of chemical nickel coating produced by Kanigen process // Electroplating and Metal Finishing. – 1957. - Vol. 10, №4. - P. 114-115.
153. Гаркунов Д. Н., Вишенков С. А. Химическое никелирование // Московский дом науч.-тех. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского. –1958. Сб. 2. – С. 17.
154. Маслов Н. Н. Химическое никелирование // Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского. – 1958. Сб. 2. – С. 9.
155. Анцкайтис В. А. Химическое никелирование // М.: Филиал ВИНТИ. – 1958. Тема 13, № М-58-368/39.
156. Ляхович Е. Ф. Химическое никелирование // Московский дом науч.-тех. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского. – 1958. Сб. 1. – С. 51.
157. Gostin E. Electroless Plating produces Hard Nickel coating // Iron Age. – 1953. - Vol. 171, №24. - P. 115-119.

158. Gawne D.T., Ma U. Wear mechanisms in electroless nickel coatings// *Wear*. - 1987. - V.120, №2. - P.125–149.
159. Соболева Е. С., Рябчикова Л. С. Сравнительная оценка износостойкости никель-фосфорных и хромовых покрытий в узлах трения // *Вестн. Ярослав.гос. тех. ун-та.* – 2004. – №4. – С. 81–82.
160. Li C. M., Tandon K. N. Wear performance and mechanisms of EN coating under reciprocating sliding conditions // *J. Mater. Sci.* – 1994. –Vol. 29, №6. – P. 1462–1470.
161. Wiegand H., Heinke G., Schwitzgebel K. // *Metalloberfläche.* – 1968. - 22. – P. 304.
162. Panagopoulos C. N., Papachristos V. D., Sigalas C. Tensile behavior of deposited and heat treated electroless Ni-P deposits // *J. Mater. Sci.* – 1999. - Vol. 34, №11. – P. 2587–2600.
163. Рябченков А.В., Овсянкин В.В., Зотьев Ю.А. // *Защита металлов.* – 1969. - №5. – С. 638.
164. Борисов В. С., Вишенков С. А. Химическое никелирование // *Повышение износостойкости деталей химическим никелированием. Московский дом науч.-тех. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского.* – 1958. Сб. 2. – С. 37.
165. Вишенков С. А., Борисов В. С., Гаркунов Д. Н. Износостойкие никелевые покрытия // *Промышленно-экономическая газета*, 19 июня 1957.
166. Dickinson T. Electroless plating in production // *Sheet Metal Industries.* – 1954. - Vol. 31, №321. - P. 19-21, 30.
167. Wesley W. Nickel immersion coatings by electrochemical displacement and by chemical reduction // *Plating.* – 1950. - Vol. 37, №7. - P. 732-734.
168. Ногин М.И., Рябченков А.В., Овсянкин В.В., Алексеева Л.Н. Безэлектролизные защитно-упрочняющие покрытия сплавами на никелевой основе // *Труды ЦНИИТМАШ.* 1987. - С.158-167.

169. Ногин М.И., Рябченков А.В., Овсянкин В.В., Слотин Ю.С. Исследование защитных и электрохимических свойств никель-фосфорных покрытий // Защита металлов. - 1977. - Т.13, №4. - С.466-469.
170. Parker K., Shah H. // Plating. - 1971. - V.58. - P. 230.
171. Boldwin C.U., Such T.E. // Trans. Inst. Metal Finish. – 1968. - №42. – P. 365.
172. Cheong W., Luan B.L., Shoesmith D.W. Protective coating on Mg AZ91D. The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni-P deposit // Corrosion Science. - 2007. - V.49, №4. - P. 1777-1798.
173. Heinz G.S., Heinrich K. // Plating Surface Finishing. - 1990. - V.77. - P.50–54.
174. Guojin L., Giovanni Z. Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions // Electrochimica Acta. – 2002. – V.47. – P. 2969-2979.
175. Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Полякова О.А., Цупак Т.Е. Коррозионные свойства и защитная способность химико-каталитических никель-фосфорных покрытий. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. - Т.ХІХ, №4. – С.41-46.
176. Петухов И.В., Щербань М.Г., Скрыбина Н.Е., Малинина Л.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение Ni-P покрытий в 0,5 М H₂SO₄ // Защита металлов. – 2002. – Т.38, №4. – С. 419-425.
187. Liu Shulan, Yang Xiumin, Yang Yong song. Исследование коррозионной стойкости химических никелевых покрытий // Dianduyujingshi = Plat. and Finish. – 1993. – Vol. 15, №3. – P. 3–6.
178. Das L., Chin D.-T., Zeller R.L. Effect of microstructure of ferrous substrate on porosity of electroless nickel coating // Plating and Surface Finishing. – 1995. – Vol.82, №10. – P. 56-60.
179. Xu Xiao-li, Huang Yan-bin, Zhang Ping, Meng Zhao-fu, Liang Zhi-jie, Liu De-gang, Liu Bo. Оптимизация процесса химического осаждения Ni-W-P // Dianduyutushi = Electroplat. and Finish. – 2005. - Vol. 24, №2. – P. 18-20.

180. Deng H., Moller P. Effects of pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings // *Plating and Surface Finishing*. 1994. - V.81, No. 3.-P. 73-77.

181. Моисеев В. П., Попова О. С. Рентгенографическое исследование остаточных напряжений в электролитических осадках никеля // *Известия АН СССР*. – 1956. – Т. 20, №6. – С. 641-645.

182. Parker K. Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits // *Plating and Surface Finishing*. 1981. - V.68, No. 12. -P. 71-77.

183. Gabrielli G., Raulin F. The application of electrochemical methods to the study of the electroless nickel deposition from hypophosphite solutions// *Journal of Applied Electrochemistry*. - 1971. – V.1, №3. – P.167-177.

184. Liping Wang, Yan Gao, Tao Xu, Qunji Xue. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits // *Applied Surface Science*. – 2006. – V.252, №20. – P. 7361-7372.

185. Матлис Я.В. Исследование коррозионной стойкости химических никелевых покрытий в хлоре // *Защита металлов*. -1972. - Т.8, №3.- С. 367.

186. Duncan R.N. Corrosion resistance of high-phosphorus electroless nickel coating // *Plat. and Surface Finish*. – 1986. - V.73, №7. - P52-57.

187. Singh D.D.N., Ghosh R. Electroless nickel-phosphorus coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 201, №1-2. – P. 90-101.

188. Поляков В.И., Гордиенко Л.К. Использование химического никелирования для защиты от сероводородной и углекислотной коррозии // *Физико-химическая механика материалов*. – 1986. – Т.22, №1. – С.37-42.

189. Lu G., Zangary G. Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V.47. - P. 2969-2979.

190. Salvago G., Fumagalli G., Brunella F. Corrosion behaviour of electroless Ni-P coating in, chloride-containing environments // *Surface and coating technology*. - 1989. - V.37, №4. - P. 449-460.

191. Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H. Corrosion behavior of electroless plating Ni-P coatings deposited on magnesium alloys in artificial sweat solution // *Electrochimica Acta*. - 2007. - V.53, №9. - P.2009-2015.

192. Klein H.G., Niederprüm H., Horn E.-M. // *Metalloberfläche Ang. Electrochemie*. – 1971. - № 25. – P.94.

193. ГОСТ 9.303–84. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. – 1985. - Издательство стандартов.

194. Schmidt T. et al. // *Nucl. Instr. and Methods*. – 1982. - V.199. - P. 359.

195. Патент №3574664 (USA). Room temperature electroless nickel plating bath / Rca Corp, заявл. 26.10.1967, опублик.13.04.1971.

196. Kell A., Berger B. Die elektrische Leitfaehigkeit von chemisch erzeugten Nickelschichten // *Metalloberfläche*. – 1956.Vol. 10, №12. - P. 356-357.

197. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры // М., Радио и связь. – 1988. – 304 с.

198. Halut S. Proprieties generals des vevetements de nickel chimique // *Galvano-organo-fraitsurface*. – 1996. - Vol. 65, №665. – P. 299–305.

199. Ju Shengxue. Исследование УД-96 технологии химического никелирования // *Dianduyujingshi = Plat. and Finish*. – 1998. - Vol. 20, №1. – P. 15–17.

200. Прусов Ю.В., Макаров В.Ф., Флеров В.Н. Химическое никелирование из слабокислых и нейтральных растворов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 1992. - Т. 35, № 2. - С. 319.

201. Луныцкас А.М., Валянтуквичуте Л.П. Каталитическое разложение гипофосфитов. 1. Разложение в присутствии ионов гидроксила // *Труды АН Лит. ССР, серия Б*. – 1964. - Т. 1, №36. – С. 135-141.

202. Хоперия Т.Н., Казаринов В.Е., Джишкариони Г.И. Исследование адсорбции добавок малоновой и янтарной кислот в процессе химического

никелирования методом радиоактивных индикаторов // Электрохимия. - 1969. - Т. 5, № 3. - С. 344-346.

203. Holbrook K.A., Twist P.J. Electroless nickel deposition: effect of organic salts on rate // Plating. - 1969. - V. 56. - P. 523-526.

204. А.с. 1180404 (СССР) С23С18/36. Кислый раствор для химического никелирования / Пинчук Я.М., Зайцев В.Я., Рюмшин В.М., Минков Е.И. Заявка № 3538893/22-02. Заявл. 10.01.83, опубл. 23.09.85. Бюл. №35.

205. Луныцкас А.М., Гянутене И.К. Каталитическое разложение гипофосфитов. Окисление гипофосфита в присутствии фосфора и его комплексных ионов // Труды АН Лит. ССР, серия Б. – 1975. - Т.4, №88. – С. 13-21.

206. А.с. 522278 (СССР) С23С3/02. Раствор для химического никелирования / Луныцкас А.М., Шалкаускас М.И., Тарозайте Р.К.. Заявл. 28.10.74 №2070748/01, опубл. 25.07.76. Бюл. № 27.

207. Соловьева Г.В., Саранов Е.И., Калиниченко И.И. Химическое восстановление никеля гипофосфитом в пирофосфатных растворах // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 1976. - Т.19, №4. - С.11.

208. Minjer de C.H. Some electrochemical aspects of the electroless nickel process with hypophosphite // Electrodeposition and Surface Treatment. – 1975. –V.3, №4. – P.261-273.

209. А.с. СССР№130760. Кислый раствор для химического никелирования алюминия и его сплавов / Крохина М. А. Заявка №646578/22, заявл. 09.12.1959; опубл. 1960.Бюл. № 15.

210. А.с. 729278 (СССР). С23С3/02. Раствор для химического никелирования / Николаев В.В., Ширяева Т.И., Моргачев Е.Г. - Заявл. 03.05.78 № 2611146/22 02, опубл. 25.04.80. Бюл. № 15.

211. А.с. 1154376 (СССР) С23С18/36. Раствор для химического никелирования / Подрядчиков Р.С., Смарпонайте В.Э.- Заявка № 3625113/22-02. Заявл. 21.07.83, опубл. 07.05.85. Бюл. № 17.

212. А.с. 712455 (СССР) С23С3/02. Раствор для химического никелирования металлической поверхности. / Прусов Ю.П., Епифанова В.С. - Заявка № 253323/22-02. Заявл. 13.10.77, опубл. 30.01.80. Бюл. № 4.

213. А.с. 684924 (СССР) С 23С3/02. Раствор для химического никелирования / Гиндис А.П., Добрева Л.А. - Заявка № 2517517/22-02. Заявл. 22.08.77, опубл. 05.03.80. Бюл. №9.

214. Гаврилин О. Н. Состояние и перспективы совершенствования процессов химического никелирования и высокостабильный процесс длительного пользования // Гальванотехника и обработка поверхности и экология – 2002: ежегод. Всерос. науч.-тех. конф. и выставка, М.: изд-во РХТУ. – 2002. – С. 37–38.

215. Гаврилин О.Н. Кинетика восстановления никеля гипофосфитом в кислых растворах // Электрохимия. – 1991. – Т.27, №12. – С.1658-1662.

216. А.с. 519498 (СССР). С23С3/02. Раствор для химического никелирования / Рябченков В.А., Овсянкин В.В., Алексеева Л.Н., Маркелов Ю.Н., Долгова Т.В. - Заявл. 01.08.74 №2050061/01, опубл. 30.06.76. Бюл. № 24.

217. Touhami M.E. et al. Electrochemical investigation of Ni-P autocatalytic deposition in ammoniacal solutions // Journal of Applied Electrochemistry. - 1996. - V. 26, No. 5. - P. 487-451.

218. Вашкялис А.Ю., Климантавичюте Г.А. Электрохимическое исследование каталитического восстановления Ni(II). 2. Восстановление гипофосфитом в аммиачных растворах // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. - 1974.-Т. 2, № 81. - С. 33-42.

219. Вашкялис А.Ю., Климантавичюте Г.А. Электрохимическое исследование каталитического восстановления Ni(II). 2. Восстановление гипофосфитом в аммиачных растворах // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. - 1975. - Т. 3, № 88. - С. 3-11.

220. Тарозайте Р., Гилене О. Регенерируемый цитратный раствор химического никелирования // Технология и конструирование в электронной

аппаратуре. – 2002. - №4–5. – С. 43–46.

221. Плохов Е.С. Гомо- и гетерофазные превращения при редуцировании Ni(II) из аммиачно-цитратных щелочных растворов с гипофосфитным восстановителем / Дисс. канд. техн. наук. - 2007.

222. Соцкая Н. В., Аристов И. В., Гончарова Л. Г., Кравченко Т. А. Математическое моделирование химического осаждения никеля гипофосфитом натрия // Журнал прикладной химии. – 1997. - Т. 70, №3. – С. 427–429.

223. Тарозайте Р., Буткявичюс Ю. О включении глицина в никелевые покрытия, осаждаемые гипофосфитом // Защита металлов. - 1995. - Т. 31, № 1.- С. 87-90.

224. Лянкайтене Ю.И., Буткявичюс Ю.П., Луныцкас А.М. Действие глицина в процессе химического осаждения Ni-P покрытий гипофосфитом // Электрохимия. - 1987. - Т.23, №7. - С. 995-997.

225. Слепцова О.В., Фофанов Б.А., Шальнев А.Н., Соловьев К.А. Химическое осаждение никелевых покрытий и их коррозионная устойчивость // Научный вестник Воронежского арх.-стр. унив. - Физико-химические проблемы строительного материаловедения. – 2008. - №1. – С.47-51.

226. Петухов И.В., Медведева Н.А., Мушинский С.С., Набиуллина М.Р. О причинах «разложения» растворов химического никелирования // Ползуновский вестник. – 2009. - №3. – С.159-163.

227. Ambat R., Zhou W. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters // Surface and Coatings Technology. - 2004. – V. 179, №2-3. – P. 124-134.

228. Han K.P., Yong W., Min Z., Jianhong W. // Trans. IMF. – 1996. – V. 74. – P. 91.

229. Han K.P., Fang J.L. Effect of cysteine on the kinetic of electroless nickel deposition // Journal of applied electrochemistry. – 1996. - V.26, No.12. - P. 1273-1277.

230. Fang J.F., Wu Y., Han K.P. // Plat. Surf. Finish. – 1997. – V. 84. - P. 91.

231. Han K.P., Fang J.L. Stabilization effect of electroless nickel plating by thiourea // *Metal Finishing*. 1997. – V. 95, Pt. 2. - P. 73-75.

232. Keping H., Fang J. Stabilization effect of electroless nickel plating by thiourea // *Metall Finishing*. 1997. - V. 95, Pt. 3. - P. 73-75.

233. Вашкялис А.Ю. Закономерности и механизм автокаталитического восстановления металлов в водных растворах / А. Ю. Вашкялис: Дисс. док. хим. наук. Вильнюс. - 1982.-405 с.

234. Вашкялис А.Ю. О термодинамических аспектах стабильности растворов химического осаждения металлов // *Электрохимия*. – 1978. – Т.14, № 11. – С.1770.

235. Patent №5863616 (США) от 24.03.1995. C23C18/31. Non-ionic stabilizers in composite electroless plating / Feldstein N., Lindsay D.J.; Surface Technology Inc.

236. Feldstein N., Amodio P.R. // *J. Electrochem. Soc.* – 1970. – V. 117. – P.1110.

237. Lin K.L., Hwang J-W. // *Mater. Chem. Phys.* - 2002. – V. 76. – P. 204.

238. Sallo J.S., Kivel J. Albers F.S. Radiochemical studies of thiourea in electroless deposition process // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – V. 110, №8. – P. 40-44.

239. Das L., Chin D.T. // *Plat. Surf. Finish.* – 1996. – V. 83 (8). – P. 55.

240. Петухов И.В., Щербань М.Г. Влияние хлорида свинца на процесс химического осаждения Ni-P покрытий // *Защита металлов*. – 1999. – Т. 35, № 6. – P. 613-618.

241. Lanzoni E., Martini C., Ruggeri O., Bertoncetto R., Glisenti A. // *European Federation of Corrosion Publications (London: The Institute of Metals)*. - 1997. No. 20.-P. 232–243.

242. Baskaran I., Sankara Narayanan T.S.N., Stephen A. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits // *Materials Chemistry and Physics*. –2006. - №99.–P. 117–126.

243. Patent №100529607 (Германия). МПК⁷С23С18/50. Bleitreier Chemisch-Nickel-Elektrolyt / Becker H.-P. Заявка №10052960, заявл. 25.10.2000; опубл. 16.05.2002.

244. Gugan M., Urlberger H. H., Speckhardt H. Wirkungs mechanismen von stabilisatoren in Chemisch-Nickel-Elektrolyten der dritten Generation // Materialwiss and Workstofftechn. – 1993. Vol. 24, №8. – P. 271–280.

245. Патент №5306334 (США). МКИ⁵ С23С18/36. Electroless nickel plating solution / Martyak N. M., Mnozyk F. V.; Monsanto Co. - Заявка №916572, заявл. 10.06.92; опубл. 26.04.94.

246. Соцкая Н. В., Рябина Е. И., Бочарова О. В., Кравченко Т. А., Аристов И. В. Каталитическая активность Ni-P покрытий, химически осажденных в присутствии органических микродобавок // Проблемы химии и химической технологии: Матер. докл. 10 международ. науч.-тех. конф. – Тамбов: изд-во ТГУ, 2003. – С. 324–327.

247. Соцкая Н. В., Кравченко Т. А., Рябина Е. И., Хазель М. Ю. Органические стабилизирующие добавки для электролита химического никелирования // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат. Сб. материалов Всероссийск. конф.– Пенза: изд-во Приволжского дома знаний, 2000. – С. 29–31.

248. Рябина Н. В., Соцкая Н. В., Кравченко Т. А. Роль производных пиримидина в процессе химического осаждения сплавов Ni-P // Тезисы докл. Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теор. и эксперим. химии», Саратов. 25-26 июня. – Саратов, 1997. – С. 51–52.

249. Розенблюм Р.Г., Бураков М.Р., Дьяков А.А. О применении стабилизаторов при химическом никелировании // Защита металлов, 1971. -Т. 9, №3. - с. 351.

250. Петухов И.В., Щербань М.Г. О влиянии стабилизирующих добавок на процесс формирования Ni-P покрытий // Вестн. Тамбов, ун-та. Естеств. и техн. науки. -1999. -Т4, №2. -С.217-218.

251. Гянутене И., Лянкайтене Ю. Влияние некоторых азотсодержащих органических соединений на автокаталитическое восстановление никеля (II) гипофосфитом // Защита металлов. - 1996. - Т. 32, № 6. - С. 648-652.

252. Гаевская Т.В., Ракович Е.В., Рагойша Г.А. Исследование стабилизирующего воздействия пиримидиновых оснований на растворы химического осаждения никеля // Журнал прикладной химии. - 1992. - Т. 65, № 12. - С. 2700-2706.

253. Свиридов В.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Семенов Е.А. О стабильности растворов химического осаждения никеля // Журнал прикладной химии. - 1990. - Т. 63, № 1. - С. 39-42.

254. Соцкая Н.В., Слепцова О.В., Садов С.В., Кравченко Т.А., Шихалиев Х.С. Исследование стабилизирующего влияния некоторых микродобавок на процесс химического никелирования // Журнал прикладной химии. - 1993. - Т. 66, № 7. - С. 1639-1640.

255. Тарозайте Р.К., Луныцкас А.М. Влияние стабилизирующих добавок на химическое осаждение Ni покрытий // Тр. АН ЛитССР. Серия Б. - 1981. - Т. 5, № 126. - С. 19-26.

256. Соцкая Н.В., Рябина Е.И., Кравченко Т.А., Шихалиев Х.С. Роль органических добавок в электролите химического осаждения никеля // Защита металлов. - 2003. - Т.39, №3. - С.276-280.

257. Соцкая Н.В., Рябина Е.И., Кравченко Т.А., Шихалиев Х.С. Кинетика химического осаждения Ni-P сплава в присутствии некоторых органических добавок с фрагментом -S-S- // Защита металлов. - 2003. - Т.39, №3. - С.281-285.

258. Хоперия Т.Н. Влияние природы и концентрации органических добавок на процесс химического никелирования // Защита металлов. - 1967. - Т. 3, № 3. - С. 328-333.

259. Соцкая Н.В., Долгих О.В., Рябина Е.И. Влияние состава никелевых сплавов на их каталитическую активность в реакции анодного

окисления гипофосфит-иона // Электрохимия. – 2005. – Т.41, №8. – С.972-980.

260. Долгих О.В., Соцкая Н.В., Лыткина А.А., Останкова И.В., Вережников В.Н. Кинетика образования твердой фазы в электролите химического никелирования // Журнал физической химии. – 2013. – Т.87, №2. – С.320-325.

261. Слепцова О.В. Взаимосвязь микрорельефа поверхности и свойств никель-фосфорных покрытий // Научный вестник Воронежского арх.-стр. унив. - Физико-химические проблемы строительного материаловедения. – 2013. - №2(7). – С.67-72.

262. Zang Z. Изучение технологии химического никелирования с использованием двухкомпонентного стабилизатора раствора // Dianduyujingshi = Plat. And Finish. – 1993. - Vol. 15, №3. – P.11–13, 21.

263. Патент №2929742А (США) от 05.03.57. C23C18/36, C23C18/31. Electroless deposition of nickel / Minjer de С.Н., Brenner А.

264. Karthikeyan S., Narayanan S., Jeeva P.A., Srinivasan K.N. Studies On The Influence Of Accelerators In Electroless Plating Process. // International Journal of Chem. Tech. Research. – 2013. - Vol.5, No.1. - P. 246-254.

265. Tarozaitė R. and Stalnionis G. Investigation of electroless nickel plating from Ni(II)–citrate solutions containing adipate and Cu(II) as additives // Chemija. - 2004. - T. 15. Nr. 1. - P. 1–6.

266. Rajabalizadeh Z. and Seifzadeh D. The Effect of Copper Ion on Microstructure, Plating Rate and Anticorrosive Performance of Electroless Ni–P Coating on AZ61 Magnesium Alloy // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. - Vol. 50, No. 4. - P. 516–523.

267. Петухов И.В., Колпакова Е.В., Медведева Н.А., Субакова И.Р. Топография и микрорельеф Ni-P покрытий, осаждаемых в присутствии ионов меди // Вестник Пермского университета. Химия. – 2013. – Вып. 3(11). – С. 45-52.

268. Tarozaitė R., Selski A. Electroless nickel plating with Cu^{2+} and dicarboxylic additives // *Trans. Inst. Met. Finish.* - 2008. №84. – P. 105.
269. Тарозайте Р.К., Луныцкас А.М. Влияние Cu(II) при осаждении Ni гипофосфитом // *Тр. АН Лит.ССР. Серия Б.* – 1986. – Т.4. – С.3-8.
270. Liu Y., Zhao Q. Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties // *Appl. Surf.Sci.* – 2004. - V. 228. – P. 57-62.
271. Chen C.-J., Lin K.-L. The deposition and crystallization behaviors of electroless Ni-Cu-P deposits // *J. Electrochem. Soc.* – 1999.№146. – P.137.
272. Житкявичюте И.И., Тарозайте Р.К. Структура Ni-P и Ni-Cu-P покрытий, осажденных с помощью гипофосфита // *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.* - 1988. - Т. 2. - С.14-21.
273. Ashassi-Sorkhabi H., Olati H.D., Parvini-Ahmad iN., Manzoori J. Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. - №185.- P. 155.
274. Guo R.H., Jiang S.Q., Yuen C.W.M., Ng M.C.F. Effect of copper content on the properties of Ni-Cu-P plated polyester fabric // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. - №39. – P.907.
275. Armyanov S., Georgieva J., Tachev D. et al. Electroless deposition of Ni-Cu-P alloys in acidic solutions// *Electrochem. Solid-State Letters.* – 1999. – Vol.2. – P. 323-325.
276. Georgieva J., Armyanov S. Factors, affecting the electroless deposition of Ni-Cu-P coatings // *Journal of the Electrochemical Society.* -2003. - V. 150, No. 11. - P. C.760-764.
277. Patent №2658841 (США) от 08.11.50. C23C18/36, C23C18/31. Process of chemical nickel plating and bath therefor/ Gutzeit G. and Kreig A.; Gen. Am. Transport.
278. Baldwin C. and Such T. // *Trans. Inst. Met. Fin.* – 1968. - №46. – P.73.

279. Lee W.G. // 2nd Int. Congress on Met. Corrosion, NACE, Houston, TX. - 1963.
280. Liter belastung bei der stromlosen Vernicklung // Galvanotechnik. – 2004. Vol. 95, №7. – P. 1693.
281. Geringe Bad belastung in chemisch – Nickel – Badern. Влияние степени загрузки на поведение растворов химического никелирования // Galvanotechnik. – 1995. Vol. 86, №11. – P. 3619–3620.
282. Строгая Г.М., Юдина Т.Ф. Процесс химического никелирования из аммиачного раствора. 1. Способ полного выделения никеля из раствора на покрываемую поверхность // Тр. МХТИ им. Д.И.Менделеева. Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов. – М., 1977. – С.133-136.
283. Гинберг А.М., Федотова Н.Я. Ультразвук в гальванотехнике. / М., Metallurgiya. - 1969. – 208 с.
294. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / М., Машиностроение. - 1975. – 312 с.
285. Cobley A.J., Saez V. The use of ultrasound to enable low temperature electroless plating // Circuit World. - 2012 . - № 38 (1). - P. 12-15.
286. Соцкая Н.В., Гончарова Л.Г., Кравченко Т.А., Животова Е.В. Влияние фосфит-ионов на кинетику осаждения никеля гипофосфитом // Электрохимия. - 1997. - Т. 33, № 5. - С. 529-533.
287. Татарников П.В., Головчанская Р.Г., Оганесян Л.Б., Свирщевская Г.Г., Новикова М.В. Влияние фосфита натрия на анодную и катодную реакции при химическом восстановлении никеля // Электрохимия. - 1989. - Т. 25, № 11. - С. 1450-1454.
288. Tarozaitė R., Genutiene I., Lenkaitiene J. Influence of phosphate and sulphate ions on nickel coating deposition by hypophosphite // Abstracts 2nd National Lithuanian Conference «Chemistry 95». - 1991. – Vilnius. – P.3.

289. Höchste Qualität and Produktivität bei Chemisch Nickel // Galvanotechnik. – 2003. - Vol. 94, №9. – P. 2140.

290. Патент 6391177 от 20.02.2001 (США). МПК⁷C25B15/00. High temperature continious electro dialysis of electroless plating solutions/Crotty D.

291. Li Ning, Li De-yu, Zhai Shu-fang, Deng Juan-li. Технологии с продлением срока службы ванны химического никелирования // Dianduuyingshi = Plat. and Finish. – 2001. - Vol. 23, №1. – P. 18–22.

292. Соцкая Н. В., Аристов И. В., Гончарова Л. Г., Кравченко Т. А. Математическое моделирование химического осаждения никеля гипофосфитом натрия // Журнал прикладной химии. – 1997. - Т. 70, №3. – С. 427–429.

293. Слепцова О.В., Рябина Е.И. Возможности повышения эффективности электролита химического никелирования // Научный вестник Воронежского гос. Арх.-стр. унив. Физико-химические проблемы строительного материаловедения. – 2009. - №2. – С. 82-87.

294. Чистякова Н.В. Технология регенерации и утилизации растворов химического никелирования, содержащих аминокислоту / Дис. канд. техн. наук. – М., 1996.

295. Tanaka Mikiya. Recycling of nickel in the electroless nickel plating baths // AIST Today. Int. Ed. – 2004. №2. –P. 31.

296. Губин А.Ф., Гусев В.Ю., Колесников В.А., Ильин В.И. Разработка процесса регенерации и утилизации отработанных растворов химического никелирования // Химия и химическое производство. - 2010. - №2. – С.74-77.

297. Овсянкин В.В., Морозова А.М., Рябченков А.В. Интенсификация процесса химического никелирования при корректировании растворов по показателю оптической плотности. // Защита металлов. - 1987. - Т.19, № 2. - С.251.

298. Патент CN103540799 от 29.01.2014 (Китай). C23C18/30, C23C18/50.Embedded resistance alloy material, embedded resistive film and preparation method thereof / Sun Rong, Su Xingsong, Fu Xianzhu, Guo Huizi;

Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences.

299. Патент US007850770B2 от 14.12.2010 (США). C23C18/36. Composition for the currentless deposition of ternary materials for use in the semiconductor industry / Wirth A.; BASF Aktiengesellschaft.

300. Патент US005614003 от 25.03.1997 (США). МПК⁶C23C15/52. Method for producing electroless polyalloys / Mallory G.O.; Electroless Technologies.

301. Патент CN102433556 от 02.05.2012 (Китай). C23C18/36, C23C18/50. Nickel-phosphorus-cobalt ternary alloy electroless plating solution for alloy steel workpieces and production method / Deshun Pan, Shulong Li, Hanzhe L.; Dalian Sanda Aoke Chemistry Co Ltd.

302. Патент 1111159 от 01.10.1965 (Великобритания). C23C3/02. Magnetic alloy for Data Storage Devices / Underwood J.D.

303. Патент 977691 от 19.12.1960 (Великобритания). C23C. Magnetic Storage Elements and Methods of Making Them / Heritage R.J.

304. Патент US4150172 от 17.04.1979 (США). МПК²C23C3/02. Method for producing a square loop magnetic media for very high density recording / Kolk A.J.

305. Патент US006146702A от 14.11.2000 (США). МКИ⁷ B05D1/18. Electroless nickel cobalt phosphorous composition and plating process / Zitko M.W.; Enthone-OMI Inc.

306. Патент JPH09118985 от 06.05.1997 (Япония). C23C18/36, C23C18/50. Nonelectrolytic nickel/cobalt/phosphorus composition and plating method / Maaku Daburiyuu Jitsuko; Enthone Omi Inc.

307. Патент US3432338 от 11.03.1969 (США). C23C1/10. Electroless nickel, cobalt and nickel-cobalt alloys plating from fluoborates sources / Sickles R.E.; Diamond Shamrock Corp.

308. Мухина А.Е. Химическое осаждение никеля с цинком, вольфрамом, молибденом и марганцем. Дисс. канд. техн. наук. – 2008. Иваново.

309. Патент US4019910 от 26.04.1977 (США). C23C3/02. Electroless nickel polyalloy plating baths / G.O.Mallory; The Richardson Chemical Company.

310. Патент US3674516 от 04.07.1972 (США). C23C3/02.Electroless codeposition of nickel alloys / Zlata Kovac.

311. Патент US3485597 от 23.12.1969 (США). C23C17/00.Electroless deposition of nickel-phosphorus based alloys / Fred Pearlstein.

312. Lu G., Zangari G. Study of the electroless deposition process of Ni–P based ternary alloys // J. Electrochem.Soc. – 2003. – №150 (11). – P.777.

313. Koiwa I., Usuda M., Yamada K., Osaka T. Effect of heat-treatment on properties of electroless-deposited nickel–molybdenum–phosphorus alloy films // J. Electrochem. Soc. – 1988. №135 (3). – P. 718.

314. Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Мухина А.Е. Некоторые особенности совместного химического восстановления никеля с молибденом и марганцем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2005.- Т.48, №1. - С.56-58.

315. Патент DE3713734 от 24.04.1987 (Германия). МПК⁴C23C18/50, C23C18/32. Verfahren zur auß enstromlosen Abscheidung von ternären, Nickel und Phosphorenhaltenden Legierungen / Degen H., Scharwächter K.; Gerhard Collardin GmbH.

316. Патент JP2007162069 от 28.06.2007 (Япония). C23C18/36.Electroless-plated nickel film, machine component having the film, and electroless plating bath / Watanabe Sumitaka; Nippon Kanizen KK.

317. Патент JPS63286582 от 24.11.1988 (Япония). C23C18/36, C23C18/50.Electroless plating of ternary alloy containing nickel and phosphorus / Horusuto Deegen, Kurausu Shiyaarubetsuhitaa; Collardin GmbH Gerhard.

318. Патент KR20100079104 от 08.07.2010 (Корея). C23C3/02.Stainless steel separator and method of coating them / Doosan heavy Ind. & Constr.

319. Патент CN102634781 от 15.08.2012 (Китай). C23C18/48, C23C18/50.Plating solution for chemically plating nickel tungsten phosphorus alloy for zinc alloy die-casting piece and preparation method of plating solution /Bingsheng Li, Ruiyu Luo, Liping Wu, Difeng Zhang; Luo Music Co Ltd.

320. Патент CN102560449 от 11.07.2012 (Китай). C23C18/36, C23C18/48. Plating solution for electroless-plating Ni, tungsten and P alloy of zinc alloy die castings and preparation method thereof / Bingsheng Li, Ruiyu Luo, Liping Wu, Difeng Zhang; Ningbo Luo Music Corp.

321. Патент CN1287005 от 29.11.2006 (Китай). C23C18/36, C23C18/50. Submarine surface anticorrosive process scheme / Chen Youxiao Wang; Chen Youxiao.

322. Патент CN1455018 от 12.11.2003 (Китай). C23C18/36, C23C18/50. Submarine surface anticorrosive process method / Chen Youxiao; Chen Youxiao.

323. Патент JPH1036974 10.02.1998 (Япония). C23C18/32, C23C18/50. Treatment of surface of sealing material forming die / Kodama Takanori, Hirano Satoshi; Showa Denko KK.

324. Патент KR20130115728 от 22.10.2013 (Корея). C23C18/48, C23C18/50. Electroless Ni-W-P alloy plating solution and the method for plating using the same / Ko Taek Ryong; Go Bok Yong.

325. Патент US4167416 от 11.09.1979 (США). МПК² C23C3/02. Composition for the electroless deposition of nickel base alloys / Zolla B.; Alfachimici S.p.A.

326. Antonelli G.B., Allen T.L., Johnson D.C., Dubin V.M. Determining the role of W in suppressing crystallization of electroless Ni-P-W films // J. Electrochem. Soc. – 2006. - №153 (6). – P. J46.

327. Palianappa M., Seshadri S.K. Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings // Wear. – 2008. - №265. – P. 735.

328. Koiwai I., Usuda M., Osaka T. Effect of heat treatment on the structure and resistivity of electroless Ni-W-P alloy films // J. Electrochem. Soc. – 1988. - № 135 (5). – P.1222.

329. Qin Qixian, Luan Benli, Yang Xiumin. Изучение процесса химического осаждения тройного сплава никель-вольфрам-фосфор // Dianduyujingshi = Plat. and Finish. – 1993. - Vol. 15, №3. – P. 7-10.

330. Xu Xiao-li, Huang Yan-bin, Zhang Ping, Meng Zhao-fu, Liang Zhi-jie, Liu De-gang, Liu Bo. Оптимизация процесса химического осаждения Ni-W-P // Dianduyutushi = Electroplat. And Finish. – 2005. Vol. 24, №2. – P. 18-20.

331. Chen W.-Yu. Crystallization behaviors and microhardness of sputtered Ni-P, Ni-P-Cr and Ni-P-W deposits on tool steel // Surface and Coatings Technology. - 2004. - V. 182. - P. 85-91.

332. Wu F.-B. Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy // Surface and Coatings Technology. 2004. - V. 177-178.-P. 312-316.

333. Патент GB2093485 от 15.09.1980 (Великобритания). МПК⁴ C23C18/16.Electrolessalloyplating / Guila M., Dutkewych O.B.; Shipley Company Inc.

334. Патент CN103233212 от 07.08.2013 (Китай). C23C18/50.Method for plating nickel-copper-phosphorus ternary alloy on wood surface / Wang Lijuan, Hui Bin, Li Jian; Northeast Forestry University.

335. Патент CN101724833 от 09.06.2010 (Китай). C23C18/18, C23C18/48. Nickel copper phosphorus plating bath for permanent magnet material and permanent magnet material surface treatment method thereof / Xiaogang Bai, Guanghui Pan; Beijing Zhong Ke San Huan Hi-Tech Co., Ltd.; Tianjin Sanhuan Lucky New Materials Inc.

336. Патент CN1536100 от 13.10.2004 (Китай). C23C18/36, C23C18/50. Environment-protecting catalytic liquor for chemically-plating copper, nickel and phosphorus three-element alloy and its preparation method / Su Jiaxian, Li Ming, Zhang Zhiwei; Li Ming.

337. Патент 1322081 от 03.06.1970 (Великобритания). C23C3/02. Electroless nickel solution / Shipley Company Inc.

338. А.с. СССР №773138 от 17.04.1979. МКИ³C23C3/02. Раствор для химического осаждения сплава никель-медь-фосфор / Луняцкас А.М., Гянутене И.К., Ляуконис Ю.Ю., Архипов Г.В., Андреева З.Н., Иванова Л.И. - №2756085/22-02; заявл. 17.04.79; опубл. 23.10.80, бюл. №39.

339. А.с. СССР №377444 от 05.04.1971. МКИ³ С23С3/02. Раствор для химического осаждения сплава никель-медь-фосфор / Луняцкас А.М. и Генутене И.К.; Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР. - №1641027/22-1; заявл. 05.04.71; опубл. 17.04.73, бюл. №18.

340. А.с. СССР №196512 от 12.11.1965. МПК С23С. Способ нанесения химических покрытий / Луняцкас А.М. и Рачинскас В.С.; Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР. - №1036710/22-1; заявл. 12.11.65; опубл. 16.05.67, бюл. №11.

341. А.с. СССР №285439 от 17.05.1969. МПК С23С3/02. Способ химического осаждения сплава никель-медь-фосфор / Гусельников Р.Г., Романенко Г.Ф., Бураков М.Р. – №1331781/22-1; заявл. 17.05.69; опубл. 29.10.70, бюл. №33.

342. Патент JPS63266076 от 02.11.1988 (Япония). С23С18/36, С23С18/40, С23С18/52. Electroless nickel-copper-phosphorus alloy plating solution / Komatsu Tatsumi, Yamazaki Kazuhisa; Kawasaki Kasei Chemicals.

343. Патент US007507477B2 от 24.03.2009 (США). В32В5/66. Conductive microparticle, process for producing the same and anisotropic conductive material / Takashi Kubota; Sekisui Chemical Co. Ltd.

344. Anik T., Ebn Touhami M., Himm K., Schireen S., Belkhmima R. A., Abouchane M., Cissa M. Influence of pH Solution on Electroless Copper Plating Using Sodium Hypophosphite as Reducing Agent // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. - №7. – P.2009 – 2018.

345. Cisser M., Abouchane M., Anik T., Himm K., Allah Belakhmima R., Ebn Touhami M., Touir R., and Amiar A.. Corrosion Resistance of Electroless Ni-Cu-P Ternary Alloy Coatings in Acidic and Neutral Corrosive Mediums // International Journal of Corrosion. – 2010. - Article ID 246908.

346. Tarozaite R. and Stalnionis G. Investigation of electroless nickel plating from Ni(II)-citrate solutions containing adipate and Cu(II) as additives// Chemija. - 2004.-Т. 15. Nr. 1. - P. 1–6.

347. А.с. 1491905 (СССР) С23С18/36. Раствор для химического никелирования / Луныцкас А.М., Генутене И.К., Тарозайте Р.К., Лянкайтене Ю.И., Чейка А.А. - Заявка №3974262/22-63. Заявл. 14.11.85, опубл. 07.07.89. Бюл. № 25.

348. А.с. 1110818 (СССР) С23С3/02. Раствор для химического никелирования / Тарозайте Р.К., Луныцкас А.М. - Заявка № 3388977/22-02. Заявл. 28.01.82, опубл. 30.08.84. Бюл. № 32.

349. Патент JPS63302508 от 09.12.1988 (Япония). С23С18/34, С23С18/50, С23С18/52. Magnetic plating solution / Karasawa Yasushi, Ono Yoshihiro; Seiko Epson Corp.

350. Патент CN102220573 от 19.10.2011 (Китай). С23С18/36, С23С18/50. Ni-Zn-Mn-P composite electroless plating layer coated on surface of common carbon steel and plating liquid / Zhiming Gao, Xiabing Han, Yongchang Liu, Xin Wang, Yan Xiu; Tianjin University.

351. Патент JPH0955156 от 25.02.1997 (Япония). С23С18/50. Film resistance element and its manufacture / Fujii Makoto, Ono Yuzuru, Chiyouya Yukihiro; Meiwa Industrial Co Ltd.

352. Патент US005304403 от 19.04.1994 (США). МКИ⁵С23С26.00. Zinc/nickel/phosphorus coatings and electroless coating method therefor/ Schlesinger M., Snyder D.D.; General Motors Corp.

353. Veeraraghavan B., Kim H., Popov B. Optimization of electroless Ni–Zn–P deposition process; experimental study and mathematical modelling // *Electrochim. Acta.* – 2004. - №49. – P. 3143.

354. Veeraraghavan B., Haran B., Kumaraguru S.P., Popov B. Corrosion protection of steel using nonanomalous Ni–Zn–P coatings // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. - №150 (4). – P.131.

355. Valova E., Georgiev I., Armyanov S., Delplancke J.-L., Tachev D., Tsacheva Ts., Dille J. Incorporation of zinc in electroless deposited nickel–phosphorus alloys // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. - №148(4). – P. 266-274.

356. Bouanani M., Cherkaoui F., Cherkaoui M., Belcadi S., Fratesi R., Roventi G. Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni–Zn–P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. - №29. – P.1171.

357. Abdel Hamid Z., Ghanem W.A., Abo El Enin S.A. Process aspects of electroless deposition for nickel–zinc–phosphorous alloys // *Surf. Interface Anal.* – 2005. - №37. – P.792.

358. Oulladj M., Saidi D., Chassaing E., Lebaili S. Preparation and properties of electroless Ni–Zn–P alloy films // *J. Mater. Sci.* – 1999. - №34. – P. 2437.

359. Мухина А.Е., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф. Соосаждение никеля и цинка при химическом восстановлении гипофосфитом // *Изв.вузов. Химия и хим. технология.* – 2006. – Т. 49, №9. – С.94-98.

360. Патент CN102041492 от 04.05.2011 (Китай). C23C18/50. Method for carrying out surface modification on plating layer of chemical-plating nickel-cobalt-ferrum alloy fabric by utilizing rare-earth metal salt / Ying Jia, Ying Zhang, Zhiyong Yu; 2nd Artillery Eng. College Pla.

361. Патент CN101353789 от 28.01.2009 (Китай). C23C18/48. Ni-Fe-Nd-P plating bath, glass fibre Ni-Fe-Nd-P alloy and preparation thereof / Ying Huang, Yonghui Huang, Shuhua Qi; Northwestern Polytechnical University.

362. Wei-Qing Huang, Gui-Fang Huang, Ling-Ling Wang, Xiao-Gang Shi. Effects of Ligands on Electroless Ni-Fe-P thin Films from Sulphate Bath // *Int. J. Electrochem. Sci.* - 2008. - №3. - P.1316 – 1324.

363. An Z., Zhang J., Pan S. Fabrication of glass/Ni–Fe–P ternary alloy core/shell composite hollow microspheres through a modified electroless plating process // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. - №255. – P. 2219.

364. Wang S. Electroless plating of Ni–Fe–P alloy and corrosion resistance of the deposit // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2005. - №21. – P. 39.

365. Wei-Qing Huang, Gui-Fang Huang, Ling-Ling Wang, Xiao-Gang Shi.

Effects of Ligands on Electroless Ni-Fe-P thin Films from Sulphate Bath // International Journal of Electrochemical Science. - 2008. – №3. - P. 1316 – 1324.

366. Sridharan K., Sheppard K. Electrochemical characterization of Fe-Ni-P alloy electrodeposition // Journal of applied electrochemistry. 1997. - V. 27. - P. 1198-1206.

367. Патент CN1455021 от 12.11.2003 (Китай). C23C18/36, C23C18/40, C23C18/50. Submarine surface anticorrosive process scheme / Chen Youxiao, Wang Jinrui; Chen Youxiao.

368. Патент US4935305 от 19.06.1990 (США). МПК⁵В32В9/00. Method of forming a plating layer on ceramic chip surfaces and electronic parts thereby manufactured / Takashi Kanehiro.

369. Патент JP2005350728 от 22.12.2005 (Япония). C23C18/31, C23C18/50. Electroless nickel plating bath, substrate for magnetic disk and magnetic disk / Ueda Yusuke, Mukai Nobuaki; Toyo Kohan Co Ltd.

370. А.с. 1507864 (СССР) C23C18/50. Раствор для химического осаждения сплава на основе никеля / Бычков В.Ф., Казановцев Ю.И., Гуськов С.В., Чернова Н.Н. Заявка № 4337947/23-02. Заявл. 03.12.87, опубл. 15.09.89. Бюл. № 34.

371. Патент JP2013014809 от 24.01.2013 (Япония). C23C18/36, C23C18/50. Electroless Ni plating film and electroless Ni plating solution /Nippon Kanizen KK.

372. Патент US20120058259A1 от 08.03.2012 (США). C23C18/48. Electroless nickel alloy plating bath and process for depositing thereof / Nye A.M.F., Du J.G., Andre R.C., Ridge G.; OMG Electronic Chemicals.

373. Zhang W.X., Jiang Z.H., Li G.Y., Jiang Q., Lian J.S. Electroless Ni-Sn-P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance // Surface& Coatings Technology. - 2008.- №202. - P.2570–2575.

374. Yong Zou, Yan Hai Cheng, Lin Cheng and Wen Liu. Effect of Tin Addition on the Properties of Electroless Ni-P-Sn Ternary Deposits // Materials Transactions. - 2010. - Vol. 51, No. 2. –P. 277-281.

375. Патент US006911269B2 от 28.06.2005 (США). МКИ⁷C23C18/32, C23C18/36. Lead-free chemical nickel alloy / Hollander A., Becker H.-P.; ANC Oberflachen technik Gmb H&Co.

376. Mencer D. Electroless deposition of amorphous Ni–Re–P alloys from acidic hypophosphite solutions // J. Alloys Compd. – 2000. - V. 306. – P. 158.

377. Balarayu J.N., Chembath M. Electroless ternary Ni–Ce–P coatings: preparation and characterization // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 9692.

378. Синяков Д.Ю. Разработка процесса химического осаждения сплава палладий-никель-фосфор. / Дисс. канд. хим. наук. – 2000.

379. Brenner A. Electrodeposition of Alloys // Academic Press, NY & London. - 1963. – 221 p.

380. Kumar A., Singh A., Kumar M., Kumar D., Barthwal S. Study on thermal stability of electroless deposited Ni–Co–P alloy thin film // J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2011. - №22. – P. 1495.

381. Sankara Narayanan T.S.N., Selvakumar S., Stephen A. Electroless Ni–Co–P ternary alloy deposits: preparation and characteristics // Surf. Coat. Technol. – 2003. - №172. - P. 298.

382. Younan M.M., Aly J.H.M., Nageeb M.T. Effect of heat treatment on electroless ternary nickel–cobalt–phosphorus alloy // J. Appl. Electrochem. – 2002. - №32. – P.439.

383. Liu W.L., Chen W.J., Tsai T.K., Hsieh S.H., Chang S.Y. Effect of nickel on the initial growth behavior of electroless Ni–Co–P alloy on silicon substrate // Appl. Surf. Sci.- 2007. - №253. – P. 3843.

384. Homma T., Osaka T., Yamazaki Y., Namikawa T. Correlation between magnetic properties and phase-separated microstructure of electroless Co–Ni–P perpendicular magnetic recording media // Scripta Metal. Mater. – 1995. - №33 (10/11). – P. 1569.

385. An Z., Zhang J., Pan S. Fabrication of glass/Ni–Fe–P ternary alloy

core/shell composite hollow microspheres through a modified electroless plating process // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. - №255. – P. 2219.

386. Wang S. Electroless plating of Ni–Fe–P alloy and corrosion resistance of the deposit // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2005. - №21. – P. 39.

387. Malecki A., Micek-Ilnicka A. Electroless nickel plating from acid bath // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. - №123. – P. 72.

388. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А. Физико-химические основы химического кобальтирования. // М.: Наука, 1974. – 220с.

389. Горбунова К. М., Иванов М. В., Кочергина В. М. Химически восстановленные никель – кобальт – фосфорные покрытия // *Защита металлов.* - 1976. - Т. 12, Вып.1. – С. 24–30.

390. Aoki K., Ishibashi S. J. Electroless nickel plating I. Electroless plating baths for nickel–iron–phosphorus alloys containing sodium hypophosphite as reducing agent. // *Kinzoku Hyomen Gijutsu = Journal of the Metal Finishing Society of Japan.* – 1970. - Vol.21, №11. - P.622-628.

391. Aoki K., Ishibashi S. J. Electroless nickel plating II. Properties of electroless nickel-iron-phosphorus alloy deposits reduced by sodium hypophosphite // *Kinzoku Hyomen Gijutsu = Journal of the Metal Finishing Society of Japan.* – 1971.- Vol. 22. – P. 66–72.

392. Pearlstein F. and Weightman R.F. Electroless Deposition of nickel and cobalt based alloys // *Electrochemical Technology.* – 1968. - №6. – P. 427-441.

393. Dickinson T. Elektroless plating in production // *Sheet Metal Industries.* – 1954. - Vol. 31, №321. - P. 19-21, 30.

394. Соболева Е. С., Рябчикова Л. С. Сравнительная оценка износостойкости никель-фосфорных и хромовых покрытий в узлах трения // *Вестн. Ярослав.гос. тех. ун-та.* – 2004. – №4. – С. 81–82.

395. Игнатенко Н. Л., Дерлугян И. Д., Отыч Н. А. Повышение износостойкости никель-фосфорных покрытий. // *Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: Матер.*

второй Междунар. науч.-практ. конф. Ч.1. - Новочеркасск: изд-во ЮРГТУ, 2003. – С. 56–59.

396. We F. Технология химического осаждения Ni-Cu-P покрытий и их защитные свойства // Dianduyujingshi = Plat. And Finish. – 1994. - Vol. 16, №6. – P. 36-38.

397. Chen Ch.-J., Lin K.-L. The deposition and crystallization behaviors of electroless Ni-Cu-P deposits // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146, №1. – P. 137-140.

398. А.с. СССР № 1507864. С23С 18/50. Раствор для химического осаждения сплава на основе никеля / Бычков В. Ф., Казанцев Ю. И., Гуськов С. В., Чернова Н. Н.- Заявка №4337947/23-02 заявл. 03.12.1987; опубл. 15.09.1989; Бюл. №34.

399. Armyanov S., Georgieva J., Tachev D., Valova E., Nyagolova N., Mehta S., Leibman D., Ruffini A. Electroless deposition of Ni-Cu-P alloys in acidic solutions // Electrochem. and Solid-State Lett. – 1999. - Vol. 2, №7. – P. 323-325.

400. Liu Bo, Huang Yan-bin, Zhang Ping, Meng Zhao-fu, Liu De-gang, Xu Xiao-li, Chu Qing-guo. Исследование кислотного химического осаждения Ni-Cu-P покрытия // Dianduyutushi = Electroplat. And Finish. – 2005. - Vol. 24, №3. – P. 18-20.

401. Zhong Hui-mei, Huang Zhen-Xia, Xu Cai-Xia, Chen Zhen. Химическое осаждение сплава Ni-Cu-P, усиленное ультразвуковым воздействием // Dianduyutushi = Electroplat. and Finish. – 2005. - Vol. 24, №6. – P. 8-11.

402. Abdel Hamid Z., El Badry S. A. and Abdel A. Electroless Deposition and Characterization of Ni-P-WC Composite Alloys // Surf. Coat. Technol. – 2007. – 201. – P. 5948–5953.

403. Gay P. A., Limat J. M., Steinmann P. A. and Pagetti J. Characterisation and Mechanical Properties of Electroless NiP-ZrO₂ Coatings // Surf. Coat. Technol. – 2007. – 202. – P. 1167–1171.

404. Sheela G. and Pushpavanam M. Diamond-Dispersed Electroless Nickel

Coatings // Met. Finish. - 2002. – V. 100. - P. 45–47.

405. Chemisch-Nickel-PTFF für Multi-Kupplungen // Galvanotechnik. – 1994. - Vol. 85, №6. – P. 1901. РЖ Химия. – 1995. – № 1Л136.

406. Metzger W., Huschens D. Herstellung, Eigenschaften and Einsatzmöglichkeiten von Ni-P-Dispersionsschichten // Jahrb. Oberflächentechn. – 1992. – Bd 48. – Heidelberg. a. 1992. – P. 115–118.

407. Щербаков И.Н. Разработка композиционного никель-фосфорного покрытия, модифицированного нитридом бора и политетрафторэтиленом // Дисс. канд. техн. наук. – Новочеркасск. 2003.

408. Huang Y.S., Zeng X.T, Annergren I., Liu F.M. Development of electroless Ni -P–PTFE–SiC composite coating // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 167, № 2-3. - P. 207-211.

409. Straffelini G., Colombo D., Molinari A. Surface durability of electroless Ni–P composite deposits // Wear. – 1999. – V. 236, №1-2. – P. 179-188.

410. Патент CN103789754 (A) (Китай) от 14.05.2014. C23C18/20, C23C18/24. Method for preparing Ni/P/nano-SiO₂ ternary composite coating on PBO fiber surface / Huang Yudong, Chen Lei, Liu Li, Cheng Weilu, Hu Zhen, Wu Zijian, Wang Fang; Harbin Inst. of Technology.

411. Патент CN102899644 (A) (Китай) от 30.01.2013. C23C18/18, C23C18/36. Method for obtaining micro-nano SiO₂ particle containing coating on surface of aluminium and aluminium alloy / Li Weizhou, Yang Jianbing, Li Yueqiao, Hu Zhiliu, Liu Wei; Univ. Guangxi.

412. Патент CN101906625 (A) (Китай) от 08.12.2010. C23C18/34, C23C18/36. Method for enhancing Ni-P composite deposit by using modified nano silicon dioxide particles / Haifei Zhou, Jingdong Guo, Jianku Shang; Inst. of Metal Res. of Chinese Academy of Sciences.

413. Патент CN101386978 (A) (Китай) от 18.03.2009. C23C18/36. Method for preparing amorphous Ni/P/aluminium oxide compound material / Liyuan Niu, Guangliang Gao, Yong Li; Zhejiang Industry & Trade Poly.

414. Патент CN102618855 (A) (Китай) от 01.08.2012. C23C18/36.Ni-P-Al₂O₃ nanometer composite coating and preparation method thereof / Changjin Li, Yanmin Wang, Zhidong Pan; Univ. South China Tech.

415. Rortinaitene M., Zitkeviciute I., Rozovskis G. Codeposition problems of dispersion particles with electroless Ni-P // Lith. Conf. «Chem 93», Vilnius. – 1993. – Extend Abstr. Vol. 2. – Vilnius, 1993. –P. 31-32.

416. Wu J. Изучение технологии нанесения химического (Ni-Cu-P)-Al₂O₃ покрытия // Dianduyujingshi = Plat. and Finish. – 1998. Vol. 20, №6. – P. 1-4.

417. Prasanna Gadhari, Prasanta Sahoo. Study of tribological properties of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings // Journal of Mechanical and Civil Engineering. e-ISSN: 2278-1684, p-ISSN: 2320-334X. – P. 34-37.

418. Abdel Gawad S.A., Baraka A.M., Morsi M.S. and Ali Eltoun M.S. Development of Electroless Ni-P-Al₂O₃ and Ni-P-TiO₂ Composite Coatings from Alkaline Hypophosphite Gluconate Baths and their Properties // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. - №8. –P.1722 – 1734.

419. Pushpavanam M., Shenoj B.A. Nickel-aluminium oxide composite coatings // Metal Finishing. 1977. - Vol. 75, № 4. p. 38.43.

420. Патент CN102154633 (A) (Китай) от 17.08.2011. C23C18/36. Method for preparing Ni-P-ferrite particle composite coating / Zijian Wu, Liang Chen, Zhanchang Pan, Bo hu, Zhenquan Liu, Junzhi Xuan, Guanghui Hu, Shirong Chen; Foshan Chengde Circuit Co Ltd, Univ. Guangdong Technology.

421. Патент CN101532129 (A) (Китай) от 16.09.2009. C23C18/32. Process method for preparing Ni-P-SiC composite coatings / Hui Su; Xiu Hui.

422. Патент CN101050525 (A) (Китай) от 10.10.2007. C23C18/50. Composite plating Ni-P-SiC in high phosphor, and preparation method / Zhang Shusheng Cheng; Univ. Shandong.

423. Патент CN101476123 (B) (Китай) от 20.10.2010. C23C18/18, C23C18/36. Method for solid support of modified nano titanium dioxide by chemically plating Ni-copper-phosphor alloy / Shaofeng Zhu, Yucheng Wu, Xinmin

Huang; Univ. Hefei Technology.

424. Патент CN105002483 (А) (Китай) от 28.10.2015. C23C18/36, C23C18/50. Method for preparing amorphous nickel-phosphorus-wolfram carbide powder composite coating / Hu Jianwen, Zhang Xian; Univ. Hebei Science & Tech.

425. Патент CN103205736 (А) (Китай) от 17.07.2013. C23C18/36. Film coated member and making method thereof / Cao Dahua; Shenzhen Futaihong Prec. Ind. Co.

426. Соцкая Н. В., Доброзракова А. Д., Аристов И. В., Рябина Е. И. Особенности образования композиционных покрытий с включением алмазного микропорошка методом химического никелирования // Теория и практика сорбционных процессов. – 1998. – №3. – С. 114–120.

427. Патент CN104561950 (А) (Китай) от 29.04.2015. C23C18/36. Chemical Ni plated P composition, preparation method thereof, chemical plating method and chemical Ni plated parts / Cao Chaobo, Chen Fan; Byd Co Ltd.

428. Патент CN103320775 (А) (Китай) от 25.09.2013. C23C18/36. Magnetic abrasive preparation method / Jin Zhuji, Zhang Chunyu, Dai Hengzhen, Kang Renke; Univ. Dalian Tech.

429. Патент CN102758194 (А) (Китай) от 31.10.2012. C23C18/32. Diamond chemical composite plating method for producing automatic friction gasket / Hua Chen, Suqiu Jia, Haiying Sun; Univ. Changchun Technology.

430. Патент CN102199764 (А) (Китай) от 28.09.2011. C23C18/32. Diamond composite plating layer / Zhang Jun; Haicheng Wuhu Technology Co Ltd.

431. Патент CN101967668 (А) (Китай) от 09.02.2011. C23C18/32. Method for preparing Ni-P-UFD composite coating by chemical plating or electroplating process / Jing Zhang, Mengke Li; Univ. LiaoningNormal.

432. Sharp W.F. Properties and applications of composite diamond coatings // Wear. - 1975. - Vol. 32, N 3. - P. 315-325.

433. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия. –1983. – 304 с.

434. Борисенко А.И., Гусева И.В. Получение композиционных покрытий методом химического осаждения. – Л.: Наука. –1979. – 76 с.

435. Патент CN104131270 (А) (Китай) от 05.11.2014. C23C18/18, C23C18/32. Preparation process of phytic acid-activated aluminum cable steel reinforced with Ni-P-phytic acid amorphous coating / Shao Yanqun, Chen Zhijie, Yi Zhaoyu, He Chong, Lin Deyuan, Chen Yunxiang; Univ. Fuzhou.

436. Патент CN102002692 (А) (Китай) от 06.04.2011. C23C18/36. Chemical plating Ni- P-/Ni-P-PTFE (polytetrafluoroethylene) compound structure plating layer and preparation process / Chuanqi Fu, Zhou Wang; Univ. Dalian.

437. Патент CN101705480 (А) (Китай) от 12.05.2010. C23C18/18, C23C18/36. Chemical modification technology of chemical Ni-P plating alloy coating / Wanjie Lin, Jiaxin Liu, Laizhou Song; Univ. Yanshan.

438. Патент CN101660145 (А) (Китай) от 03.03.2010. C23C18/36. Formula and process method of acid plating solution of chemical plating amorphous state Ni-P alloy / Jinming Chou, Jianfeng Chou, Jianmei Chou, Qinghua Jiao; Beijing Res. Inst. Yujiaming San.

439. Патент CN103849860 (А) (Китай) от 11.06.2014. C23C18/36. Boron carbide friction spacer and chemical plating and ultrasonic wave combined manufacturing method thereof / Liu Haifeng, Tang Guoyi, Song Guolin; Univ. Tsinghua Graduate School.

440. Патент CN103695877 (А) (Китай) от 02.04.2014. C23C18/36. Method for preparing highly wear-resistant and corrosion-resistant carbonnano tube/graphene reinforced Ni-P based composite coating / Chen Xiaohua, Tang Qunli, Hu Aiping, Zhou Han; Univ. Hunan.

441. Патент CN103556138 (А) (Китай) от 05.02.2014. C23C18/36. Compound chemical Ni-P plating solution containing graphene and plating process / Zhou Xiangzhi, Gu Hao, Xu Zepeng, Hu Weiwei; Hangzhou Guangrong Technology Co Ltd.

442. Патент CN104862676 (А) (Китай), C23C18/36 от 26.08.2015. Graphene

oxide nickel-phosphorus composite plating solution, preparation method and applications thereof / Han Sheng, Gong Wenbo, Wu Huihui, Liu Fan, Dong Huihuan, Dong Bo; Shanghai Inst. Technology.

443. Патент CN104947096 (A) (Китай) от 30.09.2015. C23C18/36. Preparation method of nickel-phosphorus-graphene oxide composite antibacterial coating / Shao Wei; Liu Hui, Wang Shuxia, Zhang Rui; Univ. Nanjing Forestry.

444. Патент CN103276377 (A) (Китай) от 04.09.2013. C23C18/36. Preparation method of ultra-black coating with nano-pore structure / Jin Yongzhong, Yang Kui, Hu Xudong, Yan Hongyang, Yue Panpan, Zeng Guoqing; Univ. Sichuan Sci.& Eng.

445. Патент CN102409323 (A) (Китай) от 11.04.2012. C23C18/36. Direct chemical plating Ni-P alloy solution for TiB₂ powder and preparation and using method of Ni-P alloy solution / Shuo Sun, Songjiang Chi, Yan Zhang, Wei Shi, Zhengyuan Li, Lili Wang, Youping Zhang; Univ. Shenyang Technology.

446. Патент CN101851751 (A) (Китай) от 06.10.2010. C23C18/20, C23C18/32, C23C18/36. Method of preparing nano silicon nitride composited nickel-phosphorus coating on surface of nylon fabric / Yiwei Feng, Hui Zhang, Jiye Zheng; Univ. Xian Polytechnic.

447. Zhang Cheng. Исследование свойств композиционного покрытия из Ni-P-Si₃N₄, нанесенного химическим методом // Dianduyujingshi = Plat. And Finish. – 1997. - Vol. 19, №3. – P. 4-8.

448. Патент CN101845624 (A) (Китай) от 29.09.2010. C23C18/22, C23C18/30, C23C18/36. Method for preparing alkaline nano-zirconium carbide composite nickel-phosphorus coating on surface of polyester fabric / Yiwei Feng, Minghua Ling, Hui Zhang; Univ. Xian Polytechnic.

449. Патент US005665324A (США) от 09.09.1997. МПК⁶C01B25/32. Recovery of valuable substances / Teruyoshi Izawa, Kazunori Kudo, Yoshihiro Kani, Ken Araki, Tamotsu Kato, Takashi Furui; Taibei Chemical Industrial Co. Ltd, C. Uyemura & Co. Ltd.

450. Liu Z. Химическое осаждение композиционного (Ni-P) CaF_2 покрытия // *Dianduuyujinshi = Plat. and Finish.* – 1998. - Vol. 20, №5. – P. 10-13.

451. Патент РФ №2455391. С23С28/00, С23С18/36. Способ получения композиционного антифрикционного покрытия на изделии из стали // Трофимов Г.Е., Щербаков И.Н., Шевченко М.Ю. и др.; ФГУП ОКТБ «Орион»; № 2011100572/02, заявл. 11.01.2011, опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19.

452. Gawrilov G., Owtscharova E., Erinin Chr. // *Galvanotechnik.* - 1975. - Bd.66, №5. - S.397-401.

453. Иванов А.Ф., Каданер Л.Ч., Горбунова К.М. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1980. – Т.25, №2. – С. 142-151, 175-188.

454. Быкова М.И., Дуда Т.М., Антропов Л.И. В кн.: Твердые износостойкие покрытия. М., МДНТП. - 1980. – С.68-77.

455. Сайфуллин Р. С., Валеева А. М., Надеева Ф. А. Заращивание дисперсных частиц в покрытие сплавом никель-фосфор. // *Защита металлов.* - 1982. - Т.18, №2. - С. 297-300.

456. Parker K. // *Proc. 8th Conf. Intern. Union Electrodeposition.* – Zürich. – 1973. – P. 202-207.

457. Harwood J.E., Steenderen van R.A., Kühn. A rapid method for orthophosphate analysis at high concentrations in water // *Water Res.* – 1969. – No.3. - P. 417-423.

458. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов // М., Машиностроение. – 1978. – С. 82, 102-105.

459. Норкус П.К., Маркявичене Р.М. Раздельное титриметрическое определение гипофосфита и фосфита // *Журнал аналитической химии.* – 1967, т.22, №10 – С.1527 – 1530.

460. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия // Л., Химия. – 1973. - 446 с.

461. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. // М.: Мир. – 1979. - 376 с.

462. Perrin D.D. Stability constants of metal-ion complexes. Part B. // Oxford.

Pergamon Press. – 1983.

463. Comprehensive Coordination Chemistry, v.5 // Pergamon Press – 1987. – P. 5 - 299.

464. Соцкая Н. В., Демина Л. Ю., Шамарина Ю. Б., Бочарова О. В. Кинетика электрохимического восстановления комплексов никеля с глицином // Вестник ВГУ, Серия химия, биология. – 2001. №1 – С.177-181.

465. Тукумова Н.В. Устойчивость комплексов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} с янтарной, иминодиянтарной и этилендиаминадиянтарной кислотами. Дисс. канд. хим. наук // Иваново. – 1999.

466. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // М., Химия. – 1971. – 456 с.

467. Романова Н.В., Демиденко Н.В. Фосфорноватистая кислота и ее соли // Успехи химии - 1975.Т.44. №12 – С.2150-2170.

468. Иванова С.Б. Механизм и кинетика фазообразования при формировании никелевых покрытий на стали и чугуна. Дисс. канд. хим. наук // Саратов. – 2000.

469. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Технические требования, правила приемки и методы контроля. – 1988. – Издательство стандартов.

470. ГОСТ 9.308-85. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. – 1985. – Издательство стандартов.

471. Кобец Л.П., Гуняев Г.М., Фирсова Т.Д., Терентьева Л.М. и др. Свойства металлизированных углеродных волокон и армированных ими пластиков. // Сб. Авиационные материалы. ОНТИ ВИАМ. – 1977. - № 2. - С. 88 – 96.

472. Гинберг А. М., Грановский Ю. В., Федотова Н. Я., Калмуцкий В. С. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике // – М.: Машиностроение. – 1972. – 128 с.

473. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии // М.: Высшая школа. – 1978. – 319 с.
474. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов. // М.: Химия. – 1988. – 544 с.
475. Березина С.И., Бурашева Л.В. и др. // Электрохимия. – 1974. – Т.10, №6. – С. 948-951.
476. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля // М., Наука. – 966. – 204 С.
477. Милованов И.В., Васильев С.А. Выбор и управление температурными режимами в гальванических ваннах // Вестник ТГТУ. - 2002. - Т. 8. № 3. – С. 473-477.
478. Композиционные материалы // Справочник под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М., Машиностроение, 1990. – 512 с.
479. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий // М.: Теплоэнергетик - 2002. – 416 с.
480. Мостовой Г.Е., Фирсова Т.Д. Особенности механических свойств базальтовых волокон // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015. - Т. 81, № 1 . – С. 44 – 50.
481. В. Плит. Электрохимия в материаловедении. // М.: Бином. – 2015. – 446 с.
482. Гаркунов Д.Н. Повышение износостойкости на основе избирательного переноса // М.: Машиностроение. - 1977. - 215 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Экспертные оценки для SWOT-анализа процесса нанесения покрытий сплавом Ni-P.

Таблица 1. Сильные стороны процесса нанесения покрытий сплавом Ni-P

Сильные стороны Ni хим	Сильные стороны Ni электрохим
<p>Высокие эксплуатационные свойства: твёрдость, паяемость, антикоррозионные свойства и износостойкость.</p> <p>Возможность повышения эксплуатационных характеристик термообработкой покрытий.</p> <p>Возможность варьирования содержания фосфора и свойств покрытий изменением состава и условий осаждения.</p> <p>Возможность металлизации неэлектропроводных поверхностей, в т.ч. с высокоразвитой поверхностью: волокнистые, тканевые, пористые структуры.</p> <p>Возможность получения покрытий постоянного состава на деталях сложной конфигурации.</p> <p>Равномерность покрытий по толщине.</p> <p>Хорошее сцепление с многими основами.</p> <p>Возможность нанесения на крупногабаритные детали</p> <p>Низкая пористость и повышенная коррозионная стойкость покрытий.</p>	<p>Улучшение антикоррозионных свойств, твёрдости и износостойкости электроосажденных никелевых покрытий за счёт введения фосфора.</p> <p>Возможность повышения твёрдости покрытия при термообработке.</p> <p>Покрытие хорошо затачивается при использовании одногранной заточки.</p> <p>Высокая коррозионная устойчивость, при механической нагрузке.</p> <p>Возможность получения покрытий сплавом, обогащённым фосфором.</p> <p>Высокая скорость осаждения и высокая рассеивающая способность, по сравнению с хромированием и гальваническим никелированием</p> <p>Процесс относительно прост и стабилен.</p> <p>Возможность управления процессом осаждения регулированием токового режима.</p>

Таблица 2. Слабые стороны технологического процесса нанесения покрытий сплавом Ni-P

Слабые стороны Ni хим	Слабые стороны Ni электрохим
<p>Необходимость тщательного контроля состава раствора и частой корректировки раствора</p> <p>Необходимость дополнительной термообработки для повышения твёрдости, износостойкости и защитных свойств покрытий</p> <p>Высокие требования к квалификации персонала</p> <p>Повышенные требования к оборудованию</p> <p>Низкая стабильность раствора</p> <p>Короткий срок службы раствора и необходимость его частой замены</p> <p>Необходимость постоянного или периодического удаления из раствора накапливающихся продуктов реакции</p> <p>Хрупкость осадков, особенно при больших толщинах.</p> <p>Снижение прочности сцепления с ростом толщины покрытия.</p> <p>Сложность получения относительно толстых (более 6 мкм) покрытий</p>	<p>Необходимость частой корректировки раствора</p> <p>Необходимость тщательного контроля состава раствора</p> <p>Необходимость дополнительной термообработки для повышения твёрдости и износостойкости покрытий</p> <p>Требует высокой квалификация персонала</p> <p>Повышенные требования к оборудованию</p> <p>Для проявления достоинств сплава никель-фосфор подходят не все электролиты никелирования, некоторые электролиты недостаточно стабильны.</p> <p>Требуется контроль состава сплава.</p> <p>Требуется правильный выбор состава для различных применений сплава (цепные пилы, контакты в микроэлектронике и т. д.)</p> <p>Невозможность получения покрытий равномерной толщины и постоянного состава на изделиях сложной конфигурации.</p> <p>Низкий выход по току.</p>

Таблица 3. Возможности процесса нанесения покрытий сплавом Ni-P

Возможности процесса Ni- хим	Возможности процесса Ni- электрохим
<p>При стабильности раствора – снижение сброса в сточные воды вследствие пониженных концентраций компонентов</p> <p>Обеспечение необходимых эксплуатационных свойств при производстве ЧИП-резисторов</p> <p>Возможность использования более тонких слоев химических покрытий из-за меньшей пористости.</p> <p>Расширение номенклатуры изделий, подлежащих покрытию для придания поверхности новых физико-химических характеристик.</p> <p>Возможно отказаться от использования электричества, снижение энергозатрат.</p> <p>Разработка составов более стабильных растворов, способов очистки и корректировки растворов с целью сокращения объемов слива отработанных растворов, ресурсосбережение.</p> <p>Возможность повышения производительности процесса при высокой единовременной загрузке деталей.</p> <p>Возможность создания новых видов покрытий с улучшенными свойствами за счёт введения третьего компонента (сплавов, композиционных покрытий).</p>	<p>Более безопасная технология с точки зрения охраны труда и экологии (в сравнении с некоторыми другими гальваническими процессами нанесения износостойких покрытий).</p> <p>Повышение срока службы изделий</p> <p>Возможность получения износостойких покрытий сравнительно дешёвым методом</p> <p>Высокая износостойкость в коррозионных средах</p> <p>Возможность получения твёрдых покрытий с низкой хрупкостью.</p> <p>Сокращение затрат на сменный режущий инструмент</p> <p>Возможно применение на деталях, работающих на удар.</p> <p>Возможность получать осадки значительно большей толщины, чем при химическом никелировании.</p>

Таблица 4. Угрозы процесса нанесения покрытий сплавом Ni-P

Угрозы процесса Ni хим	Угрозы процесса Ni электрохим
<p>Высокая стоимость процесса из-за больших расходов на химреактивы.</p> <p>Большое количество стоков по сравнению с гальваническим никелем.</p> <p>Необходимость квалифицированного технологического контроля за процессом</p> <p>Отсутствие качественного отечественного оборудования для проведения процесса в автоматическом или полуавтоматическом режиме.</p> <p>Повышенные требования к оборудованию</p> <p>Высокая стоимость оборудования</p>	<p>Существуют электролиты с невысокой стабильностью, что приводит к увеличению их сбросов в стоки.</p> <p>Возможны дополнительные сбросы электролита, при плохом контроле состава сплава.</p> <p>Необходимость квалифицированного технологического контроля за соблюдением технологии</p> <p>Необходимость повышения квалификации персонала</p> <p>Наличие альтернативных износостойких гальванических покрытий, также сравнительно дешёвых, при лучшей износостойкости</p>

**Приложение 2. Технологическая инструкция
на высокопроизводительный процесс химического осаждения
сплава никель-медь-фосфор на изделия из стали, меди и её сплавов,
алюминия и его сплавов**

Настоящая инструкция устанавливает технологию приготовления, эксплуатации, анализа и корректировки раствора для высокопроизводительного химического осаждения защитно-декоративных и износостойких покрытий на изделия из стали, меди и ее сплавов, алюминия и его сплавов. Получаемые покрытия содержат 0,7–2 мас.% меди и 7–9 мас.% фосфора, остальное – никель. Процесс применим как для нанесения покрытий на детали, размещённые на подвесках, так и на мелкие детали, обрабатываемые в барабанах и колоколах.

Настоящий технологический процесс обладает рядом особенностей, обеспечивающих его высокую производительность и эффективность:

1. Выбор состава раствора и методов его периодического корректирования позволяет поддерживать высокую скорость осаждения покрытия в процессе длительной эксплуатации.

2. Применённый раствор обеспечивает стабильную работу при длительной эксплуатации, что позволяет увеличить работоспособность раствора до 5–6 мкм·м²/л и накопление фосфитов без ущерба качеству покрытий до 400 г/л.

3. Раствор может быть использован для нанесения покрытий на мелкие детали насыпью при повышенных удельных нагрузках – до 10 дм²/л.

4. Раствор не содержит летучих и неразлагаемых при очистке компонентов, что оздоравливает условия труда и облегчает обработку сточных вод.

5. Получаемые покрытия обладают улучшенными декоративными свойствами (блеском) и повышенными коррозионной стойкостью и износостойкостью (после дополнительной термообработки).

В настоящей инструкции описание технологического процесса приведено

в следующей последовательности:

1. Подготовительные операции.
2. Химическое никелирование.
3. Заключительные операции.
4. Контроль качества покрытий.
5. Способы корректирования состава раствора химического никелирования.
6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.
7. Анализ раствора химического никелирования.
8. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования.
9. Применяемые химикаты и материалы.
10. Обезвреживание сточных вод.
11. Требования безопасности.

1. Подготовительные операции.

Технологический процесс химического осаждения сплава никель-медь-фосфор на детали из углеродистых сталей и медных сплавов *на подвесках* включает следующие операции:

- осмотр деталей, подлежащих химическому никелированию;
- монтаж деталей на подвесные приспособления;
- электрохимическое обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- промывка в холодной воде;
- химическая активация;
- промывка в холодной воде;
- химическое никелирование;
- промывка в холодной воде;
- сушка;
- термообработка (для покрытий по шифру «Хим.НТВ»);
- демонтаж с подвесных приспособлений.

Технологический процесс химического осаждения сплава никель-медь-фосфор на мелкие детали из углеродистых сталей и медных сплавов *насытью* включает следующие операции:

- осмотр деталей, подлежащих химическому никелированию;
- загрузка деталей в ведра или корзины;
- электрохимическое обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- промывка в холодной воде;
- химическая активация;
- промывка в холодной воде;
- перегрузка деталей в барабан или колокол;
- химическое никелирование;
- выгрузка деталей в ведра или корзины;
- промывка в холодной воде;
- сушка;
- термообработка (для покрытий по шифру «Хим.НТВ»).

При нанесении покрытия на детали из алюминиевых сплавов вместо электрохимического обезжиривания проводится химическое обезжиривание, промывка в холодной воде и далее вместо химической активации иммерсионное цинкование.

При осмотре деталей не допускается наличие на их поверхности окалины, ржавчины, заусенцев.

Крупногабаритные детали навешивают на подвески на расстоянии 3–5 см друг от друга. Нерабочую часть подвесок изолируют фторопластом, полипропиленом, перхлорвинилом или хлорвиниловой смолой, разбавленной в соотношении 1:10 дибутилфталатом (с последующей сушкой 50 мин на воздухе и 40 мин при температуре 130–140 °С). Эффективна также защита подвесок пластифицированным поливинилхлоридом – диплазолем Д-2А-ОС (ТУ 6-01-985-79).

Мелкие детали покрываются насыпью в корзинах, барабанах или колоколах из полипропилена или в эмалированных емкостях. Для повышения качества обработки рекомендуется во всех случаях организовать постоянное или периодическое перемешивание мелких деталей в процессе обработки.

Электрохимическое обезжиривание *стальных деталей* проводится в электролите состава, г/л:

Гидроксид натрия NaOH – 5–10,

Ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Карбонат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 3–5.

Температура раствора 50–70 °С, плотность тока 2–8 А/дм². Продолжительность обработки на катоде 3–5 мин и на аноде 1–3 мин. Обезжиривание деталей из меди и её сплавов проводят только на катоде при температуре 30–40 °С и плотности тока до 5 А/дм².

Химическая активация проводится в растворе соляной кислоты HCl 100–250 г/л при комнатной температуре в течение 30–90 с.

Качество подготовки деталей к покрытию определяется по равномерному и полному стеканию промывной воды с поверхности деталей.

Для подготовки поверхности *алюминиевых сплавов* сначала проводят химическое обезжиривание в растворе, г/л:

Гидроксид натрия NaOH – 8–12,

Ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 20–50.

Температура раствора 40–70 °С, продолжительность обработки – 3–10 мин.

Затем проводят иммерсионного нанесение цинкового подслоя погружением деталей в раствор состава, г/л:

Оксид цинка ZnO – 95–105,

Гидроксид натрия NaOH – 450–550.

Продолжительность обработки 15–30 с, температура 18–25 °С.

При этом на поверхности алюминиевых деталей должен образовываться слой цинка светло-серого цвета, равномерный без оттенков. При наличии разнотонности слоя цинк снять погружением в раствор, содержащий 300–400 г/л азотной кислоты HNO_3 , и обработку в растворе иммерсионного цинкования повторить. После нанесения цинкового подслоя и промывки детали сразу загрузить в ванну химического никелирования.

2. Химическое никелирование.

Химическое осаждение сплава никель-медь-фосфор (химическое никелирование) проводят в растворе состава, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 32–35,

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 37–40,

Глицин (аминоуксусная кислота) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 10–15,

Малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ – 17–20,

Фосфорная кислота H_3PO_4 – 18–21,

Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,002–0,004,

Сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2–0,5.

Процесс проводят при температуре 80–95 °С, рН 6,6–7,4 и плотности загрузки ванны 0,5–10 $\text{дм}^2/\text{л}$.

Продолжительность процесса определяется необходимой толщиной покрытия, температурой раствора и удельной загрузкой ванны. Ориентировочные значения времени выдержки деталей в ванне химического никелирования при различных значениях этих параметров приведены в таблице 1. При этом следует учитывать, что скорость осаждения покрытия несколько снижается по мере накопления продуктов реакции – фосфитов. Поэтому в таблице 1 для каждого сочетания параметров осаждения приведены два значения: первое – для свежеприготовленного раствора, второе – для раствора,

Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Ориентировочное время выдержки, мин, для получения покрытий толщиной, мкм							
		3	6	9	12	15	18	24	30
95	1	4-5	8-9	12-13	16-18	20-22	23-26	30-33	38-42
	3	5-6	10-11	14-15	18-20	23-25	26-29	36-39	47-51
	5	6-7	11-12	16-18	21-24	26-28	30-33	44-48	55-60
	7	7-8	12-13	18-20	25-28	31-34	35-38	52-56	64-69
90	1	5-6	9-10	13-14	18-20	22-24	27-30	36-39	45-49
	3	6-7	11-12	16-18	21-23	26-29	32-35	41-44	55-59
	5	7-8	13-14	20-22	25-28	31-34	38-41	49-53	65-70
	7	8-9	16-17	23-25	30-33	37-40	45-49	60-64	75-81
85	1	6-7	10-11	15-17	20-22	25-27	32-35	42-45	52-56
	3	7-8	13-14	18-20	25-27	32-35	37-40	51-54	65-69
	5	9-10	16-18	23-25	30-33	37-40	44-47	60-64	75-80
	7	11-12	19-22	28-31	36-39	44-47	53-57	72-77	90-96
80	1	9-10	16-18	23-25	29-31	36-38	43-46	58-61	74-79
	3	10-11	17-19	25-27	32-35	40-42	48-51	64-67	82-87
	5	12-13	20-23	27-30	40-43	47-50	54-57	75-79	96-102
	7	14-15	23-26	31-34	46-50	53-57	61-65	85-90	110-117

выдержавшего осаждение $5 \text{ мкм} \cdot \text{м}^2$ покрытия с каждого литра раствора.

Скорость осаждения покрытия из свежеприготовленного раствора составляет 20–50 мкм/ч в зависимости от степени загрузки ванны и температуры рабочего раствора.

Химическое никелирование может проводиться в ванне из нержавеющей стали с анодной защитой или в ванне, футерованной инертными неметаллическими материалами.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из нержавеющей стали* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями по эксплуатации ванны:

1. Рабочую ванну изготовить из нержавеющей стали типа 12Х18Н9Т; при сварке швов использовать электроды из той же стали.

2. Перед заполнением ванны рабочим раствором ее следует тщательно промыть и обработать подогретым до 50–70 °С раствором азотной кислоты (с концентрацией не ниже 50%) до полного прекращения газовыделения на стенках ванны.

3. При проведении процесса избегать контакта деталей со стенками ванны. При падении деталей на дно ванны раствор слить во вспомогательную емкость и отфильтровать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой.

4. Нагрев рабочего раствора осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани, горячая вода в которой передает свое тепло рабочему раствору через стенки. Подача пара или электроэнергии для нагрева ванны-бани должна быть организована так, чтобы устранить возможность локальных перегревов стенок или дна рабочей ванны.

5. При использовании анодной защиты ванны подавать между стенками ванны и вспомогательными электродами рабочий ток 0,2–1,5 А при напряжении 6–9 В. При повышении защитного тока свыше указанной величины рекомендуется раствор слить во вспомогательную емкость, отфильтровать и

откорректировать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой. В качестве вспомогательных электродов использовать металлические стержни, располагаемые на расстоянии 5–10 см от стенок и дна ванны.

6. Не реже одного раза в сутки (перед эксплуатацией) раствор рекомендуется фильтровать.

7. Дно ванны рекомендуется закрыть плёнкой или листом из полипропилена или фторопласта для предотвращения контакта со дном ванны упавших деталей.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из неметаллических материалов* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями:

1. Наилучшими материалами для контакта с рабочим раствором являются кислотостойкая эмаль, полипропилен и фторопласт.

2. Нагрев рабочего раствора следует осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани или с использованием других приспособлений, предотвращающих локальный перегрев стенок или дна рабочей ванны.

3. Не реже одного раза в сутки рекомендуется рабочий раствор фильтровать, а стенки ванны промывать подогретым до 50–70°C раствором азотной кислоты до полного прекращения газовыделения на стенках ванны.

3. Заключительные операции.

Сушку деталей после покрытия можно проводить на воздухе в течение 5–10 мин при температуре 70–100 °C или в центрифугах (мелкие детали).

При необходимости получения покрытий по шифру «Хим.Нтв» детали с покрытием термообработывают при температуре 400 °C в воздушной среде в течение 1 часа. Детали загружаются в горячую печь или нагреваются вместе с ней. Термообработка позволяет повысить твердость полученных покрытий (до 8–10 ГПа). Аналогичные результаты могут быть получены при температуре термообработки 300–350°C, но при этом время термообработки увеличивается

до 10–24 часов. Для получения покрытий с повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью детали с покрытием термообработывают при температуре 600 °С в течение 1 часа.

На термообработанных деталях допускается потускнение блеска и наличие цветов побежалости.

Для повышения защитных свойств покрытий небольшой толщины (3–9 мкм) по стали детали могут быть запассивированы в растворе, содержащем 120–130 г/л дихромата калия, при температуре 85–95 °С в течение 10–15 мин. После пассивации детали с покрытием промывают и сушат.

Для улучшения сцепления никель-фосфорных покрытий с поверхностью алюминиевых сплавов рекомендуется термообработка деталей с покрытием при температуре 200–250 °С в течение 0,5–1 ч.

Удаление недоброкачественных покрытий с поверхности стальных и алюминиевых деталей производится в концентрированной азотной кислоте при температуре 60–80 °С. О полном удалении покрытия с поверхности судят по прекращению выделения оксидов азота. Детали, подвергаемые этой операции, должны быть тщательно просушены во избежание перетрава поверхности. Обработка покрытия в азотной кислоте с концентрацией ниже 50% не производится ввиду растрывания металла основы.

4. Контроль качества покрытий.

Контроль качества покрытия проводят визуальным осмотром. Покрытие должно иметь полублестящую или блестящую поверхность (в зависимости от исходного класса чистоты детали) светло-серого цвета со слегка желтоватым оттенком. Не допускаются непокрытые места, питтинг или шероховатость.

Контроль толщины покрытия проводят с помощью магнитного толщиномера (например, МТ-41НЦ) или по привесу контрольного образца-свидетеля, завешиваемого с партией деталей и изготовленного из того же материала, что и покрываемые детали. Средняя толщина покрытия

рассчитывается при этом по формуле:

$$d = \frac{10000 (m_2 - m_1)}{S \cdot \rho}$$

где: d – толщина покрытия, мкм; m_1 – масса образца-свидетеля до нанесения покрытия, г; m_2 – масса образца-свидетеля после нанесения покрытия, г; S – площадь образца-свидетеля, см²; ρ – средняя плотность покрытия, равная 8,04 г/см³; 10000 – коэффициент пересчета размерностей.

5. Способы корректирования состава раствора химического никелирования.

Для поддержания постоянства состава раствора и скорости процесса необходимо периодически проводить корректирование раствора. Корректирование проводят после осаждения 0,1–0,2 мкм·м² покрытия с каждого литра рабочего раствора.

Корректирование проводится введением в горячую рабочую ванну рассчитанных количеств двух корректировочных растворов, приготовленных заранее и хранящихся в специальных емкостях из стекла или полиэтилена.

Состав 1 корректировочного раствора, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат NiSO₄·7H₂O – 200,

Сульфат меди пентагидрат CuSO₄·5H₂O – 2,6,

Нитрат свинца Pb(NO₃)₂ – 0,025,

Аминоуксусная кислота NH₂CH₂COOH – 3,

Малоновая кислота HOOCCH₂COOH – 2,

Фосфорная кислота H₃PO₄ – 2.

Состав 2 корректировочного раствора, г/л:

Гипофосфит натрия гидрат NaH₂PO₂·H₂O – 337,

Гидроксид натрия NaOH – 200.

Количество каждого из корректировочных растворов, вводимых в рабочую ванну при корректировке, можно определить следующими способами:

1) по суммарной загрузке деталей и толщине полученного покрытия по формуле:

$$V_1 = 1,75 \sum S_i \cdot d_i$$

$$V_2 = 1,13 \sum S_i \cdot d_i$$

где: V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора в мл; S_i – покрываемая поверхность при i загрузке деталей в ванну, дм^2 ; d_i – толщина покрытия при i загрузке деталей в ванну, мкм.

2) по суммарному привесу деталей при нанесении покрытия:

$$V_1 = 21,8 \cdot \Delta m$$

$$V_2 = 14 \cdot \Delta m$$

где V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

3) по содержанию никеля в ванне, которое определяется химическим анализом (при отсутствии данных по полученному покрытию, а также при запуске ванны в эксплуатации после длительной паузы):

$$V_1 = 5 (33,7 - C) \cdot V_g$$

$$V_2 = 3,2 (33,7 - C) \cdot V_g$$

где: V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; C – содержание сульфата никеля в ванне по результатам химического анализа, г/л; V_g – объем ванны, л.

После корректирования следует проверить pH рабочего раствора и при необходимости довести pH до 6,8–7,2 растворами серной кислоты или едкого натра, затем долить ванну до рабочего объема дистиллированной водой или конденсатом.

Раствор выдерживает 20–30 корректировок и работоспособен до накопления в нем фосфитов до содержания 400 г/л, что соответствует съему

покрытия с каждого литра ванны 5–6 мкм·м².

Проведение корректировки раствора сухими реактивами не допускается.

6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.

Для приготовления 1 л раствора химического никелирования берут $\frac{3}{4}$ литра дистиллированной воды или конденсата, растворяют 10 г глицина при перемешивании, затем добавляют 18,7 г малоновой кислоты и 20 г фосфорной кислоты. В отдельной емкости по точной навеске готовят растворы, содержащие 1 г/л нитрата свинца (или ацетата свинца) и 20 г/л сульфата меди, затем отбирают и вводят в приготавливаемый раствор пробы, содержащие 0,003 г нитрата свинца и 0,4 г сульфата меди. Затем в нем растворяют при тщательном перемешивании 33,7 г сульфата никеля и 38,9 г гипофосфита натрия. После полного растворения компонентов проверяют pH полученного раствора. Он должен составлять 6,8–7,2. При необходимости корректируют pH рабочего раствора серной кислотой или едким натром. Затем доводят объем раствора до 1 л и фильтруют раствор.

Приготовленный раствор может храниться длительное время без изменения состава, выпадения осадков или помутнения; необходимо лишь доведение его до заданного объема дистиллированной водой или конденсатом.

Для приготовления 1 л 1 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 3 г глицина, 2 г малоновой кислоты и 2 г фосфорной кислоты, затем вводят количества заранее приготовленных растворов, содержащие 0,025 г нитрата свинца и 2,6 г сульфата меди. Затем растворяют при тщательном перемешивании 200 г сульфата никеля, доводят раствор до 1 л водой и фильтруют.

Для приготовления 1 л 2 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 200 г едкого натра, затем 337 г гипофосфита натрия, доводят раствор водой до 1 л.

7. Анализ раствора химического никелирования.

Анализ содержания соли никеля в растворе используют для корректирования состава раствора. При длительном хранении, а также в случае отдельных неполадок (п. 8) наряду с определением содержания никеля целесообразно проверять содержание гипофосфита натрия. Остальные компоненты раствора не анализируются и вводятся в рабочую ванну только в составе корректировочных растворов таким образом, чтобы введение сульфата никеля или гипофосфита натрия давало бы сбалансированное пополнение расходуемых компонентов.

Анализ на накопление фосфитов проводится при длительном использовании ванны для определения её работоспособности.

7.1. Определение сульфата никеля.

Отбирают 5 мл раствора химического никелирования, доливают водой до 100 мл. Добавляют 50 мл 25% водного раствора аммиака. Добавляют 0,2–0,5 г предварительно приготовленной смеси мурексида с хлоридом натрия (0,1 г мурексида перетереть в ступке с 30 г хлорида натрия). Полученный раствор титруют трилоном Б до изменения цвета от желтого до красно-фиолетового. Концентрация трилона Б равна 18,613 г/л (0,1 н.).

Содержание $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г/л) определяется по формуле:

$$C = \frac{V \cdot 0,002935 \cdot 1000 \cdot 4,784}{m} = \frac{14,041 \cdot V}{m}$$

где V – количество 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; 0,002935 – теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по никелю, г/мл; m – количество раствора химического никелирования, взятое для титрования (5 мл); 4,784 – коэффициент пересчета с никеля на сульфат никеля.

При $m = 5$ мл формула упрощается:

$$C = 2,808 \cdot V$$

7.2. Определение гипофосфита и фосфита.

Для анализа берут 2–5 мл раствора химического никелирования, разбавляют водой до объема 10 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5–1 г хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают и вводят электродную пару Pt–С, подключенную к высокоомному вольтметру (блоку высокоомного вольтметра потенциостата или рН-метру в режиме «mV»). Взамен потенциометрического фиксирования точки эквивалентности можно использовать индикаторный метод – в этом случае добавляют одну каплю 0,025М раствора ферроина. Спустя 2–3 мин образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой сразу титруют 0,1 н. раствором дихромата калия. Конечную точку устанавливают по первому максимальному скачку потенциала или по резкому переходу красновато-зеленого цвета в чисто-зеленый от очередной капли титранта (первое титрование).

Затем, если это необходимо, приступают к определению фосфитов. Электроды вынимают и промывают, прибавляют 0,5–1 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и оттитрованный раствор кипятят 3 – 5 мин. Затем опять вводят электроды и титруют образовавшееся эквивалентное фосфиту количество железа (II) 0,1 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При титровании с индикатором раствор после кипячения сильно охлаждают, вводят новую каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют до изменения цвета раствора (второе титрование).

Содержание гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фосфита $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляют по формулам:

$$A = \frac{V_1 \cdot H}{m}$$

$$B = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F}{m}$$

где A – содержание гипофосфита, г/л; B – содержание фосфита, г/л; V_1 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на первое титрование, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на второе титрование, мл; H – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия равен 5,3), мг/мл; F – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по фосфиту (теоретический титр по фосфиту натрия равен 5,2), мг/мл.

Ошибка определения гипофосфита и фосфита по этой методике не превышает $\pm 0,4$ г/л.

Определение гипофосфита и фосфита можно проводить также иодометрическим методом. При этом фосфит окисляют в щелочной среде (первое титрование), а сумму гипофосфита и фосфита - в кислой среде (второе титрование), по первому титрованию определяют содержание фосфита натрия, а по разности второго и первого титрований – содержание гипофосфита натрия.

Для определения фосфита (первое титрование) берут 25 мл раствора химического никелирования, разбавляют до 200 мл водой в мерной колбе. Из полученного раствора отбирают аликвоту 20 мл (2,5 мл исходного раствора) в коническую колбу емкостью 250 мл. Вводят 20 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , охлаждают раствор, прибавляют 30 мл 0,1 н. раствора иода I_2 (для приготовления 1 л такого раствора в 100 мл воды растворяют 40 г иодида калия KI , затем растворяют 12,7 г иода I_2 и доводят до 1 л дистиллированной водой), закрывают колбу и оставляют в темном месте на 2 ч. Затем в раствор добавляют 20 мл 10% раствора уксусной кислоты CH_3COOH и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Содержание $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (г/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(V_c - V_1) 0,0108 \cdot k \cdot 1000}{m} = 4,32 \cdot (30c - V_1) \cdot k$$

где V – объем 0,1 н раствора иода, введенный в пробу, мл (30 мл); V_1 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл; c – соотношение концентраций растворов тиосульфата и иода; 0,0108 – теоретический титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия по фосфиту натрия, г/мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; m – объем электролита, взятый для анализа, мл (в данном случае 2,5 мл).

Для определения гипофосфита (второе титрование) берут 25 мл раствора химического никелирования, разбавляют до 200 мл водой в мерной колбе. Из полученного раствора отбирают аликвоту 20 мл (2,5 мл исходного раствора) в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 30 мл 0,1 н. раствора иода I_2 (приготовление описано выше), 10 мл 10% раствора серной кислоты H_2SO_4 , закрывают колбу и оставляют в темном месте на 6 ч. Затем раствор подщелачивают пастой гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, добавляют 20 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, закрывают колбу и оставляют на 2 ч. В раствор добавляют 20 мл 10% раствора уксусной кислоты CH_3COOH и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Содержание $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (г/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(V_2 - V_1) 0,00265 \cdot k \cdot 1000}{m} = 10,6 \cdot (V_2 - V_1) \cdot k$$

где V_2 – объем 0,1 н раствора тиосульфата, израсходованный на второе титрование, мл; V_1 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на первое титрование, мл; 0,00265 – теоретический титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия по гипофосфиту натрия, г/мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; m – объем электролита, взятый для анализа, мл (в данном случае 2,5 мл).

8. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования
и способы их устранения.

Неполадки	Причины	Устранение
Покрытие отслаивается от подложки.	Некачественная подготовка деталей перед покрытием.	Покрытие снять конц. азотной кислотой при температуре 50 – 70°С, тщательнее проводить подготовительные операции.
Наличие непрокрытых мест.	Образование газовых мешков на поверхности деталей, некачественная подготовка поверхности деталей.	Определить оптимальное положение деталей в ванне с тем, чтобы образующиеся в процессе никелирования газы не скапливались на поверхности деталей. Усилить эффективность операции обезжиривания (поднять плотность тока или температуру ванны обезжиривания).
Недостаточная скорость покрытия.	1. Низкая температура раствора. 2. Завышенная удельная загрузка раствора. 3. Низкие концентрации сульфата никеля и	1. Откорректировать температуру и степень загрузки раствора. 2. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 3. При накоплении фосфитов свыше 400 г/л (при съеме покрытия свыше 6 мкм·м ² /л)

	<p>гипофосфита натрия. 5. Накоплено предельное количество фосфитов.</p>	<p>прекратить корректировки и заменить раствор.</p>
<p>На покрытиях питтинг или шероховатость.</p>	<p>1. Заниженное значение pH раствора. 2. Наличие нерастворимых частиц в растворе. 3. Недостаточная подготовка деталей.</p>	<p>1. Откорректировать значение pH раствора. 2. Отфильтровать раствор, при необходимости обработать дно и стенки ванны горячей азотной кислотой до прекращения газовыделения и промыть ванну. 3. Проверить эффективность обезжиривания поверхности деталей.</p>
<p>Повышенная скорость осаждения, газовыделение в объеме раствора, появление в растворе металлических частиц, осаждение покрытия на стенках ванны, повышение</p>	<p>1. Завышенная температура раствора. 2. Завышенная концентрация гипофосфита натрия при низкой концентрации сульфата никеля и стабилизаторов.</p>	<p>1. Во избежание разложения раствор слить, охладить и отфильтровать. 2. Откорректировать температуру раствора. 3. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 4. Удалить высадившийся никель со стенок ванны горячей азотной кислотой.</p>

защитного тока (при анодной защите ванны).		
Ухудшение блеска покрытия, помутнение раствора в процессе работы.	1. Накопление в растворе нерастворимых частиц. 2. Выпадение фосфитов в пределных концентрациях.	1. Отфильтровать раствор. 2. Провести анализ содержания фосфитов в растворе. При запредельных концентрациях фосфитов раствор заменить. При нормальном содержании фосфитов провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и добавить необходимые объемы 1 и 2 корректировочных растворов, содержащие недостающее количество никеля и гипофосфита.
Подгар на деталях, начало реакции на стенках или дне ванны.	Касание деталями стенок или дна ванны.	Удалить выделившийся в результате реакции на стенках и дне ванны никель горячей концентрированной азотной кислотой, отфильтровать раствор. Устранить возможность контакта деталей со стенками ванны.
При погружении деталей в ванну процесс не начинается.	1. Заниженные значения рН и температуры раствора. 2. Недостаточная каталитическая	1. Откорректировать рН и температуру раствора. 2. Временно, до начала процесса, законтактировать детали с развитой стальной или никелированной поверхностью (полосой, листом).

	активность поверхности деталей.	
--	---------------------------------------	--

9. Применяемые химикаты и материалы.

В растворе химического никелирования применяются реактивы квалификации не ниже «ч», а также дистиллированная вода или конденсат греющего пара. При запуске процесса химического никелирования с многократным использованием раствора следует учитывать следующие нормы расхода компонентов:

- сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4465-74, норма расхода 36,0 г на 1 м² покрытия толщиной 1 мкм;
- гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 200-76, норма расхода 39,1 г/м²·мкм;
- аминокислота (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ГОСТ 5860-75, норма расхода 0,6 г/ м²·мкм;
- малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ТУ 6-09-2608-77, норма расхода 0,4 г/ м²·мкм;
- фосфорная кислота H_3PO_4 ГОСТ 6552-80, норма расхода 0,4 г/ м²·мкм;
- сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4165-78, норма расхода 0,5 г/ м²·мкм;
- нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ГОСТ 4236-77, норма расхода 0,0045 г/ м²·мкм;
- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77, норма расхода 23,2 г/ м²·мкм.

При проведении подготовительных и заключительных операций используют реактивы квалификации не ниже «ч»:

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77,
- ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 9337-79,
- карбонат натрия декагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 84-76,

- метасиликат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4239-77,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- оксид цинка ZnO ГОСТ 10262-73,
- азотная кислота концентрированная HNO_3 ГОСТ 4461-77.
- вода дистиллированная ГОСТ 6709.

При проведении анализов содержания компонентов ванны химического никелирования следует использовать реактивы квалификации «чда» или «хч»:

- аммиак водный 25% NH_3 ГОСТ 3760-79,
- мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ТУ 6-09-1657-72,
- хлорид натрия NaCl ГОСТ 4233-77,
- трилон Б $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 10652-73,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- хлорид меди дигидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4167-74,
- дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ГОСТ 4220-75,
- ферроин $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot \text{FeSO}_4$ ТУ 6-09-05-1256-83,
- сульфат аммония-железа (III) дидекагидрат $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4205-77,
- гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ГОСТ 4201-79,
- иод I_2 ГОСТ 4159-79,
- иодид калия KI ГОСТ 4232-74,
- уксусная кислота CH_3COOH ГОСТ 61-75,
- тиосульфат натрия пентагидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 27068-86,
- крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ГОСТ 10163-76,
- серная кислота H_2SO_4 ГОСТ 4204-77.

10. Обезвреживание сточных вод.

В растворе химического никелирования экологическую опасность представляют соли никеля, меди и свинца (ПДК около 0,1 мг/л). Очистка

промывных вод после никелирования может проводиться как локально, так и в общезаводских кислотно-щелочных стоках реактивным методом – нейтрализацией стоков известью до рН 11,5 – 12. При этом наряду с осаждением тяжелых металлов в виде гидроксидов происходит также выделение малорастворимого фосфита кальция.

Для обезвреживания сточных вод после химического никелирования могут применяться также электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный или ионообменный методы с использованием стандартного оборудования.

11. Требования безопасности.

При проведении процесса химического никелирования следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

- при приготовлении электролита и растворов следует соблюдать общие правила по технике безопасности по ГОСТ 13.3.008-75;

- при работе со щелочными растворами рабочие должны иметь защитную одежду, очки, резиновые перчатки по ГОСТ 12.4.011-75; то же относится к работе с растворами азотной кислоты;

- при выполнении работ следует учитывать физически и химически опасные и вредные факторы для электролитов никелирования по ГОСТ 12.0.003-74 и использовать средства, обеспечивающие безопасность труда по ГОСТ 12.3.008-75;

- производственные помещения, в которых проводятся работы, должны отвечать требованиям санитарных норм проектирования промышленных зданий СН 245-71, утвержденных Госстроем СССР 05.11.1971 г., ГОСТ 12.3.008-75;

- предельно допустимые концентрации опасных и вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должны превышать величин, указанных в ГОСТ 12.1.005-76.

Приложение 3. Технологическая инструкция на процесс металлизации неэлектропроводных материалов с использованием среднетемпературного электролита химического никелирования.

Настоящая инструкция устанавливает технологию приготовления, эксплуатации, анализа и корректировки раствора для химического осаждения защитно-декоративных покрытий на изделия из пластмасс, а также для нанесения тонкого подслоя на детали из стали перед электроосаждением.

Получаемые покрытия содержат 0,7–2 мас.% меди и 6–8 мас.% фосфора, остальное – никель.

Настоящий технологический процесс обладает рядом особенностей, обеспечивающих его высокую производительность и эффективность:

1. Осаждение покрытий протекает при температурах 50–70 °С, что позволяет экономить энергию на разогрев и поддержание рабочей температуры ванны химического никелирования.

2. Выбор состава раствора и методов его периодического корректирования позволяет поддерживать постоянную скорость осаждения покрытия в процессе длительной эксплуатации.

3. Примененный раствор обеспечивает стабильную работу при длительной эксплуатации, что позволяет увеличить работоспособность раствора до 5–6 мкм·м²/л и накопление фосфитов без ущерба качеству покрытий до 400 г/л.

4. Раствор может быть использован для нанесения покрытий на мелкие детали насыпью при повышенных удельных нагрузках – до 10 дм²/л.

5. Раствор не содержит летучих и неразлагаемых при очистке компонентов, что оздоравливает условия труда и облегчает обработку сточных вод.

В настоящей инструкции описание технологического процесса приведено в следующей последовательности:

1. Подготовительные операции.

2. Химическое никелирование.
3. Заключительные операции.
4. Контроль качества покрытий.
5. Способы корректирования состава раствора химического никелирования.
6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.
7. Анализ раствора химического никелирования.
8. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования.
9. Применяемые химикаты и материалы.
10. Обезвреживание сточных вод.
11. Требования безопасности.

1. Подготовительные операции.

Технологический процесс химического осаждения сплава никель-медь-фосфор на детали из пластмасс включает следующие операции:

- монтаж деталей на подвесные приспособления;
- химическое обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- химическое травление деталей для создания шероховатой поверхности,
- промывка в холодной воде;
- сенсбилизация;
- промывка в холодной воде;
- активация;
- промывка в холодной воде;
- химическое никелирование;
- промывка в холодной воде;
- сушка;
- демонтаж с подвесных приспособлений.

Технологический процесс химического осаждения сплава никель-медь-

фосфор на детали из углеродистых сталей включает следующие операции:

- монтаж деталей на подвесные приспособления;
- электрохимическое обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- промывка в холодной воде;
- химическая активация;
- промывка в холодной воде;
- химическое никелирование;
- промывка в холодной воде;
- сушка или последующая гальваническая обработка с промывкой в холодной воде и сушкой;
- демонтаж с подвесных приспособлений.

Пластмассовые детали и крупногабаритные детали из стали завешивают на подвески на расстоянии 3–5 см друг от друга. Нерабочую часть подвесок изолируют фторопластом, полипропиленом, перхлорвинилом или хлорвиниловой смолой, разбавленной в соотношении 1:10 дибутилфталатом (с последующей сушкой 50 мин на воздухе и 40 мин при температуре 130–140 °С). Эффективна также защита подвесок пластифицированным поливинилхлоридом – диплазолом Д-2А-ОС (ТУ 6-01-985-79). Мелкие стальные детали покрываются насыпью в корзинах, барабанах или колоколах из полипропилена или в эмалированных емкостях. Для повышения качества обработки рекомендуется во всех случаях организовать постоянное или периодическое перемешивание мелких деталей в процессе обработки.

Для химического обезжиривания деталей из пластмасс используют обработку при температуре 40–60 °С в течение 10-20 мин в растворе состава, г/л:

Гидроксид натрия NaOH – 100–200,

Ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 10–30,

Карбонат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 2–20,

СинтанолДС-10 – 3–5.

Травление деталей из пластмасс проводят в течение 2–5 мин в растворе состава, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3 – 300–400,

Серная кислота H_2SO_4 – 80–100.

Сенсибилизацию проводят погружением деталей на 2–5 мин в раствор, содержащий 20–60 г/л хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 20–50 мл/л соляной кислоты (конц.) HCl .

Активацию проводят погружением на 2–5 мин в раствор, содержащий 0,1–0,5 г/л хлорида палладия PdCl_2 и 1–3 мл/л конц. соляной кислоты HCl .

Электрохимическое обезжиривание *стальных деталей* проводится в электролите состава, г/л:

Гидроксид натрия NaOH – 5–10,

Ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Карбонат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 3–5.

Температура раствора 50–70 °С, плотность тока 2–8 А/дм². Продолжительность обработки на катоде 3–5 мин и на аноде 1–3 мин. Обезжиривание деталей из меди и ее сплавов проводят только на катоде при температуре 30–40°С и плотности тока до 5 А/дм².

Химическая активация стальных деталей проводится в растворе соляной кислоты HCl 100–250 г/л при комнатной температуре в течение 30–90 с.

2. Химическое никелирование.

Химическое осаждение сплава никель-медь-фосфор (химическое никелирование) проводят в растворе состава, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 32–35,

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 37–40,

Глицин (аминоуксусная кислота) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 10–15,

Малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ – 17–20,

Фосфорная кислота H_3PO_4 – 18–21,

Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,001–0,003,

Сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,1–0,3.

Процесс проводят при температуре 50–70 °С, рН 6,6–7,4 и плотности загрузки ванны 0,5–10 $\text{дм}^2/\text{л}$.

Продолжительность процесса определяется необходимой толщиной покрытия, температурой раствора и удельной загрузкой ванны (таблица 1).

Таблица 1. Ориентировочное время осаждения покрытий.

Температура, °С	Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	Время осаждения, мин, при толщине покрытий	
		3 мкм	6 мкм
70	1	13-15	24-26
	3	13,5-15	25-27
	5	14-16	26-28
	7	14,5-16	27-29
	9	15-17	28-30
60	1	20-22	37-40
	3	20,5-22	37,5-40
	5	21-23	38-41
	7	21,5-23	39-42
	9	22-24	41-44
50	1	27-29	50-53
	3	29-31	54-57
	5	31-33	57-60
	7	32-34	60-63
	9	36-38	68-72

Химическое никелирование может проводиться в ванне из нержавеющей

стали с анодной защитой или в ванне, футерованной инертными неметаллическими материалами.

При проведении процесса химического никелирования в ванне из нержавеющей стали необходимо руководствоваться следующими рекомендациями по эксплуатации ванны:

1. Рабочую ванну изготовить из нержавеющей стали типа 12Х18Н9Т; при сварке швов использовать электроды из той же стали.

2. Перед заполнением ванны рабочим раствором ее следует тщательно промыть и обработать подогретым до 50–70 °С раствором азотной кислоты (с концентрацией не ниже 50%) до полного прекращения газовыделения на стенках ванны.

3. При проведении процесса избегать контакта деталей со стенками ванны. При падении деталей на дно ванны раствор слить во вспомогательную емкость и отфильтровать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой.

4. Нагрев рабочего раствора осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани, горячая вода в которой передает свое тепло рабочему раствору через стенки. Подача пара или электроэнергии для нагрева ванны-бани должна быть организована так, чтобы устранить возможность локальных перегревов стенок или дна рабочей ванны.

5. При использовании анодной защиты ванны подавать между стенками ванны и вспомогательными электродами рабочий ток 0,2–1,2 А при напряжении 6–8 В. При повышении защитного тока свыше указанной величины рекомендуется раствор слить во вспомогательную емкость, отфильтровать и откорректировать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой. В качестве вспомогательных электродов использовать металлические стержни, располагаемые на расстоянии 5–10 см от стенок и дна ванны.

6. Не реже одного раза в сутки (перед эксплуатацией) раствор рекомендуется фильтровать.

7. Дно ванны рекомендуется закрыть пленкой или листом из полипропилена или фторопласта для предотвращения контакта со дном ванны упавших деталей.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из неметаллических материалов* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями:

1. Наилучшими материалами для контакта с рабочим раствором являются кислотостойкая эмаль, полипропилен и фторопласт.

2. Нагрев рабочего раствора следует осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани или с использованием других приспособлений, предотвращающих локальный перегрев стенок или дна рабочей ванны.

3. Не реже одного раза в сутки рекомендуется рабочий раствор фильтровать, а стенки ванны промывать подогретым до 5–70 °С раствором азотной кислоты до полного прекращения газовыделения на стенках ванны.

3. Заключительные операции.

Сушку деталей после покрытия можно проводить на воздухе в течение 5–10 мин при температуре 70–100 °С или в центрифугах (мелкие детали).

Для повышения защитных свойств покрытий небольшой толщины (3–9 мкм) по стали детали могут быть запассивированы в растворе, содержащем 120–130 г/л дихромата калия, при температуре 85–95 °С в течение 10–15 мин. После пассивации детали с покрытием промывают и сушат.

Удаление недоброкачественных покрытий с поверхности деталей производится в концентрированной азотной кислоте при температуре 60–80 °С. О полном удалении покрытия с поверхности судят по прекращению выделения оксидов азота. Стальные детали, подвергаемые этой операции, должны быть тщательно просушены во избежание травления поверхности. Обработка покрытия в азотной кислоте с концентрацией ниже 50% не производится ввиду растрывания металла основы.

4. Контроль качества покрытий.

Контроль качества покрытия проводят визуальным осмотром. Покрытие должно иметь полублестящую или блестящую поверхность (в зависимости от исходного класса чистоты детали) светло-серого цвета со слегка желтоватым оттенком. Не допускаются непрокрытые места, питтинг или шероховатость.

Контроль толщины покрытия проводят по привесу контрольного образца-свидетеля, завешиваемого с партией деталей и изготовленного из того же материала, что и покрываемые детали. Средняя толщина покрытия рассчитывается при этом по формуле:

$$d = \frac{10000 (m_2 - m_1)}{S \cdot \rho}$$

где: d – толщина покрытия, мкм; m_1 – масса образца-свидетеля до нанесения покрытия, г; m_2 – масса образца-свидетеля после нанесения покрытия, г; S – площадь образца-свидетеля, см²; ρ – средняя плотность покрытия, равная 8,04 г/см³; 10000 – коэффициент пересчета размерностей.

5. Способы корректирования состава раствора химического никелирования.

Для поддержания постоянства состава раствора и скорости процесса необходимо периодически проводить корректирование раствора. Корректирование проводят после осаждения 0, –0,2 мкм·м² покрытия с каждого литра рабочего раствора.

Корректирование проводится введением в горячую рабочую ванну рассчитанных количеств двух корректировочных растворов, приготовленных заранее и хранящихся в специальных емкостях из стекла или полиэтилена.

Состав 1 корректировочного раствора, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат NiSO₄·7H₂O – 200,

Сульфат меди пентагидрат CuSO₄·5H₂O – 1,5,

Нитрат свинца Pb(NO₃)₂ – 0,015,

Аминоуксусная кислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 3,

Малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ – 2,

Фосфорная кислота H_3PO_4 - 2.

Состав 2 корректировочного раствора, г/л:

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 337,

Гидроксид натрия NaOH – 200.

Количество каждого из корректировочных растворов, вводимых в рабочую ванну при корректировке, можно определить следующими способами:

1) по суммарной загрузке деталей и толщине полученного покрытия по формуле:

$$V_1 = 1,75 \sum S_i \cdot d_i$$

$$V_2 = 1,13 \sum S_i \cdot d_i$$

где: V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора в мл; S_i – покрываемая поверхность при i загрузке деталей в ванну, дм^2 ; d_i – толщина покрытия при i загрузке деталей в ванну, мкм.

2) по суммарному привесу деталей при нанесении покрытия:

$$V_1 = 21,8 \cdot \Delta m$$

$$V_2 = 14 \cdot \Delta m$$

где V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

3) по содержанию никеля в ванне, которое определяется химическим анализом (при отсутствии данных по полученному покрытию, а также при запуске ванны в эксплуатации после длительной паузы):

$$V_1 = 5 (33,7 - C) \cdot V_g$$

$$V_2 = 3,2 (33,7 - C) \cdot V_g$$

где: V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; C – содержание

сульфата никеля в ванне по результатам химического анализа, г/л; V_e – объем ванны, л.

После корректирования следует проверить рН рабочего раствора и при необходимости довести рН до 6,8–7,2 растворами серной кислоты или едкого натра, затем долить ванну до рабочего объема дистиллированной водой или конденсатом.

Раствор выдерживает 20–30 корректировок и работоспособен до накопления в нем фосфитов до содержания 400 г/л, что соответствует съему покрытия с каждого литра ванны 5–6 мкм·м².

Проведение корректировки раствора сухими реактивами не допускается.

6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.

Для приготовления 1 л раствора химического никелирования берут $\frac{3}{4}$ литра дистиллированной воды или конденсата, растворяют 10 г глицина при перемешивании, затем добавляют 18,7 г малоновой кислоты и 20 г фосфорной кислоты. В отдельной емкости по точной навеске готовят растворы, содержащие 1 г/л нитрата свинца (или ацетата свинца) и 20 г/л сульфата меди, затем отбирают и вводят в приготавливаемый раствор пробы, содержащие 0,002 г нитрата свинца и 0,2 г сульфата меди. Затем в нем растворяют при тщательном перемешивании 33,7 г сульфата никеля и 38,9 г гипофосфита натрия. После полного растворения компонентов проверяют рН полученного раствора. Он должен составлять 6,8–7,2. При необходимости корректируют рН рабочего раствора серной кислотой или едким натром. Затем доводят объем раствора до 1 л и фильтруют раствор.

Приготовленный раствор может храниться длительное время без изменения состава, выпадения осадков или помутнения; необходимо лишь доведение его до заданного объема дистиллированной водой или конденсатом.

Для приготовления 1 л 1 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 3 г глицина, 2 г малоновой кислоты и 2 г фосфорной кислоты, затем

вводят количества заранее приготовленных растворов, содержащие 0,015 г нитрата свинца и 1,5 г сульфата меди. Затем растворяют при тщательном перемешивании 200 г сульфата никеля, доводят раствор до 1 л водой и фильтруют.

Для приготовления 1 л 2 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 200 г едкого натра, затем 337 г гипофосфита натрия, доводят раствор водой до 1 л.

7. Анализ раствора химического никелирования.

Анализ содержания соли никеля в растворе используют для корректирования состава раствора. При длительном хранении, а также в случае отдельных неполадок (п. 8) наряду с определением содержания никеля целесообразно проверять содержание гипофосфита натрия. Остальные компоненты раствора не анализируются и вводятся в рабочую ванну только в составе корректировочных растворов таким образом, чтобы введение сульфата никеля или гипофосфита натрия давало бы сбалансированное пополнение расходуемых компонентов.

Анализ на накопление фосфитов проводится при длительном использовании ванны для определения ее работоспособности.

7.1. Определение сульфата никеля.

Отбирают 5 мл раствора химического никелирования, доливают водой до 100 мл. Добавляют 50 мл 25% водного раствора аммиака. Добавляют 0,2 – 0,5 г предварительно приготовленной смеси мурексида с хлоридом натрия (0,1 г мурексида перетереть в ступке с 30 г хлорида натрия). Полученный раствор титруют трилоном Б до изменения цвета от желтого до красно-фиолетового. Концентрация трилона Б равна 18,613 г/л (0,1 н.).

Содержание $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г/л) определяется по формуле:

$$C = \frac{V \cdot 0,002935 \cdot 1000 \cdot 4,784}{m} = \frac{14,041 \cdot V}{m}$$

где V - количество 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; 0,002935 – теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по никелю, г/мл; m – количество раствора химического никелирования, взятое для титрования (5 мл); 4,784 – коэффициент пересчета с никеля на сульфат никеля.

При $m = 5$ мл формула упрощается:

$$C = 2,808 \cdot V$$

7.2. Определение гипофосфита и фосфита.

Ускоренный анализ содержания гипофосфита и фосфита в растворе химического никелирования можно проводить по следующей методике.

Для анализа берут 2–5 мл раствора химического никелирования, разбавляют водой до объема 10 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5–1 г хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают и вводят электродную пару Pt – С, подключенную к высокоомному вольтметру (блоку высокоомного вольтметра потенциостата или рН-метру в режиме «mV»). Взамен потенциометрического фиксирования точки эквивалентности можно использовать индикаторный метод – в этом случае добавляют одну каплю 0,025М раствора ферроина. Спустя 2–3 мин образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой сразу титруют 0,1 н. раствором дихромата калия. Конечную точку устанавливают по первому максимальному скачку потенциала или по резкому переходу красновато-зеленого цвета в чисто-зеленый от очередной капли титранта (первое титрование).

Затем, если это необходимо, приступают к определению фосфитов. Электроды вынимают и промывают, прибавляют 0,5–1 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и оттитрованный раствор кипятят 3–5 мин. Затем опять вводят электроды и титруют образовавшееся эквивалентное фосфиту

количество железа (II) 0,1 н. раствором того же окислителя. При титровании с индикатором раствор после кипячения сильно охлаждают, вводят новую каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют до изменения цвета раствора (второе титрование).

Содержание гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фосфита $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляют по формулам:

$$A = \frac{V_1 \cdot H}{m}$$

$$B = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F}{m}$$

где A – содержание гипофосфита, г/л; B – содержание фосфита, г/л; V_1 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на первое титрование, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на второе титрование, мл; H – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия равен 5,3), мг/мл; F – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по фосфиту (теоретический титр по фосфиту натрия равен 5,2), мг/мл.

Ошибка определения гипофосфита и фосфита по этой методике не превышает $\pm 0,4$ г/л.

Определение гипофосфита и фосфита можно проводить также иодометрическим методом. При этом фосфит окисляют в щелочной среде (первое титрование), а сумму гипофосфита и фосфита - в кислой среде (второе титрование), по первому титрованию определяют содержание фосфита натрия, а по разности второго и первого титрований – содержание гипофосфита натрия.

Для определения фосфита (первое титрование) берут 25 мл раствора химического никелирования, разбавляют до 200 мл водой в мерной колбе. Из полученного раствора отбирают аликвоту 20 мл (2,5 мл исходного раствора) в коническую колбу емкостью 250 мл. Вводят 20 мл 5% раствора гидрокарбоната

натрия NaHCO_3 , охлаждают раствор, прибавляют 30 мл 0,1 н. раствора иода I_2 (для приготовления 1 л такого раствора в 100 мл воды растворяют 40 г иодида калия KI , затем растворяют 12,7 г иода I_2 и доводят до 1 л дистиллированной водой), закрывают колбу и оставляют в темном месте на 2 ч. Затем в раствор добавляют 20 мл 10% раствора уксусной кислоты CH_3COOH и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Содержание $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (г/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(V_c - V_I) 0,0108 \cdot k \cdot 1000}{m} = 4,32 \cdot (30c - V_I) \cdot k$$

где V – объем 0,1 н раствора иода, введенный в пробу, мл (30 мл); V_I – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл; c – соотношение концентраций растворов тиосульфата и иода; 0,0108 – теоретический титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия по фосфиту натрия, г/мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; m – объем электролита, взятый для анализа, мл (в данном случае 2,5 мл).

Для определения гипофосфита (второе титрование) берут 25 мл раствора химического никелирования, разбавляют до 200 мл водой в мерной колбе. Из полученного раствора отбирают аликвоту 20 мл (2,5 мл исходного раствора) в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 30 мл 0,1 н. раствора иода I_2 (приготовление описано выше), 10 мл 10% раствора серной кислоты H_2SO_4 , закрывают колбу и оставляют в темном месте на 6 ч. Затем раствор подщелачивают пастой гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , добавляют 20 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , закрывают колбу и оставляют на 2 ч. В раствор добавляют 20 мл 10% раствора уксусной кислоты CH_3COOH и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Содержание $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (г/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(V_2 - V_1) 0,00265 \cdot k \cdot 1000}{m} = 10,6 \cdot (V_2 - V_1) \cdot k$$

где V_2 – объем 0,1 н раствора тиосульфата, израсходованный на второе титрование, мл; V_1 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на первое титрование, мл; 0,00265 – теоретический титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия по гипофосфиту натрия, г/мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; m – объем электролита, взятый для анализа, мл (в данном случае 2,5 мл).

8. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения.

Неполадки	Причины	Устранение
Покрытие отслаивается от подложки.	Некачественная подготовка деталей перед покрытием.	Покрытие снять конц.азотнойкислотой при температуре 50 – 70°С, тщательнее проводить подготовительные операции.
Наличие непрокрытых мест.	Образование газовых мешков на поверхности деталей, некачественная подготовка поверхности деталей.	Определить оптимальное положение деталей в ванне с тем, чтобы образующиеся в процессе никелирования газы не скапливались на поверхности деталей (например, завешивать детали

		отверстиями вверх, ввести покачивание деталей). Усилить эффективность операции обезжиривания (поднять плотность тока или температуру ванны обезжиривания).
Недостаточная скорость покрытия.	1. Низкая температура раствора. 2. Заниженное значение pH раствора. 3. Завышенная удельная загрузка раствора. 4. Низкие концентрации сульфата никеля и гипофосфита натрия. 5. Накоплено предельное количество фосфитов.	1. Откорректировать температуру, pH и степень загрузки раствора. 2. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 3. При накоплении фосфитов свыше 400 г/л (при съеме покрытия свыше 6 мкм·м ² /л) прекратить корректировки и заменить раствор.
На покрытиях питтинг или шероховатость.	1. Завышенное значение pH раствора. 2. Наличие нерастворимых частиц в растворе. 3. Недостаточная подготовка деталей.	1. Откорректировать значение pH раствора. 2. Отфильтровать раствор, при необходимости обработать дно и стенки ванны горячей азотной кислотой до прекращения газовой выделению и промыть ванну. 3. Проверить эффективность

		обезжиривания поверхности деталей.
Повышенная скорость осаждения, газовыделение в объеме раствора, появление в растворе металлических частиц, осаждение покрытия на стенках ванны, повышение защитного тока (при анодной защите ванны).	1. Завышенная температура раствора. 2. Завышенная концентрация гипофосфита натрия при низкой концентрации сульфата никеля и стабилизаторов.	1. Во избежание разложения раствор слить, охладить и отфильтровать. 2. Откорректировать температуру раствора. 3. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 4. Удалить высадившийся никель со стенок ванны горячей азотной кислотой.
Ухудшение блеска покрытия, помутнение раствора в процессе работы.	1. Накопление в растворе нерастворимых частиц. 3. Выпадение фосфитов в предельных концентрациях.	1. Отфильтровать раствор. 2. Провести анализ содержания фосфитов в растворе. При запредельных концентрациях фосфитов раствор заменить. При нормальном содержании фосфитов провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и добавить необходимые

		объемы 1 и 2 корректировочных растворов, содержащие недостающее количество никеля и гипофосфита.
Подгар на деталях, начало реакции на стенках или дне ванны.	Касание деталями стенок или дна ванны.	Удалить выделившийся в результате реакции на стенках и дне ванны никель горячей концентрированной азотной кислотой, отфильтровать раствор. Устранить возможность контакта деталей со стенками ванны.
При погружении деталей в ванну процесс не начинается.	1. Заниженные значения рН и температуры раствора. 2. Недостаточная каталитическая активность поверхности деталей.	1. Откорректировать рН и температуру раствора. 2. Временно, до начала процесса, законтрактивировать детали с развитой стальной или никелированной поверхностью (полосой, листом).

9. Применяемые химикаты и материалы.

В растворе химического никелирования применяются реактивы квалификации не ниже «ч», а также дистиллированная вода или конденсат греющего пара. При запуске процесса химического никелирования с многократным использованием раствора следует учитывать следующие нормы расхода компонентов:

- сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4465-74, норма расхода

36,0 г на 1 м² покрытия толщиной 1 мкм;

- гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 200-76, норма расхода 39,1 г/м²·мкм;

- аминоксусная кислота (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ГОСТ 5860-75, норма расхода 0,6 г/ м²·мкм;

- малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ТУ 6-09-2608-77, норма расхода 0,4 г/ м²·мкм;

- фосфорная кислота H_3PO_4 ГОСТ 6552-80, норма расхода 0,4 г/ м²·мкм;

- сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4165-78, норма расхода 0,3 г/ м²·мкм;

- нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ГОСТ 4236-77, норма расхода 0,003 г/ м²·мкм;

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77, норма расхода 23,2 г/ м²·мкм.

При проведении подготовительных и заключительных операций используют реактивы квалификации не ниже ч»:

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77,

- ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 9337-79,

- карбонат натрия декагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 84-76,

- метасиликат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4239-77,

- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,

- азотная кислота концентрированная HNO_3 ГОСТ 4461-77,

- синтанол ДС-10 ТУ 6-14-577-88,

- хлорид олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ТУ 6-09-5393-88,

- хлорид палладия PdCl_2 ТУ 6-09-2025-86,

- вода дистиллированная ГОСТ 6709.

При проведении анализов содержания компонентов ванны химического никелирования следует использовать реактивы квалификации «чда» или «хч»:

- аммиак водный 25% NH_3 ГОСТ 3760-79,

- мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ТУ 6-09-1657-72,

- хлорид натрия NaCl ГОСТ 4233-77,
- трилон Б $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ГОСТ 10652-73,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- хлорид меди дигидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ГОСТ 4167-74,
- дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ ГОСТ 4220-75,
- ферроин $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$ ТУ 6-09-05-1256-83,
- сульфат аммония-железа (III) дидекагидрат $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ГОСТ 4205-77,
- гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ ГОСТ 4201-79,
- иод I_2 ГОСТ 4159-79,
- иодид калия KI ГОСТ 4232-74,
- уксусная кислота CH_3COOH ГОСТ 61-75,
- тиосульфат натрия пентагидрат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ГОСТ 27068-86,
- крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ ГОСТ 10163-76,
- серная кислота H_2SO_4 ГОСТ 4204-77.

10. Обезвреживание сточных вод.

В растворе химического никелирования экологическую опасность представляют соли никеля, меди и свинца (ПДК около 0,1 мг/л). Очистка промывных вод после никелирования может проводиться как локально, так и в общезаводских кислотно-щелочных стоках реактивным методом – нейтрализацией стоков известью до pH 11,5 – 12. При этом наряду с осаждением тяжелых металлов в виде гидроксидов происходит также выделение малорастворимого фосфита кальция.

Для обезвреживания сточных вод после химического никелирования могут применяться также электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный или ионообменный методы с использованием стандартного оборудования.

11. Требования безопасности.

При проведении процесса химического никелирования следует

соблюдать следующие правила техники безопасности:

- при приготовлении электролита и растворов следует соблюдать общие правила по технике безопасности по ГОСТ 13.3.008-75;

- при работе со щелочными растворами рабочие должны иметь защитную одежду, очки, резиновые перчатки по ГОСТ 12.4.011-75; то же относится к работе с растворами азотной кислоты;

- при выполнении работ следует учитывать физически и химически опасные и вредные факторы для электролитов никелирования по ГОСТ 12.0.003-74 и использовать средства, обеспечивающие безопасность труда по ГОСТ 12.3.008-75;

- производственные помещения, в которых проводятся работы, должны отвечать требованиям санитарных норм проектирования промышленных зданий СН 245-71, утвержденных Госстроем СССР 05.11.1971 г., ГОСТ 12.3.008-75;

- предельно допустимые концентрации опасных и вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должны превышать величин, указанных в ГОСТ 12.1.005-76.

Приложение 4. Технологическая инструкция на низкотемпературный процесс металлизации неэлектропроводных материалов с высокоразвитой поверхностью.

Настоящая инструкция устанавливает технологию приготовления, эксплуатации, анализа и корректировки раствора для металлизации неэлектропроводных материалов с высокоразвитой поверхностью (волокна, ткани, вата, войлок синтетического или природного происхождения).

Металлизации могут подвергаться изделия из базальта, углерода, стекловолокна, арамидных волокон, льна и пр. Получаемые покрытия содержат 1–3мас.% фосфора, остальное – никель.

Настоящий технологический процесс обладает рядом особенностей, обеспечивающих его высокую производительность и эффективность:

1. Применяемый раствор работоспособен при комнатной температуре; при этом выделяющийся побочный продукт – водород – не нарушает целостности тканевой структуры.

2. Примененный раствор обеспечивает стабильную работу при длительной эксплуатации, что позволяет увеличить работоспособность раствора до 2,5–3 мкм·м²/л и накопление фосфитов без ущерба качеству покрытий до 250 г/л.

3. Раствор может быть использован для нанесения покрытий на изделия с высокоразвитой поверхностью, при этом удельные загрузки могут составлять до 200 дм²/л.

4. Благодаря низкому содержанию фосфора в покрытиях последние обладают высокой электропроводностью и могут быть использованы для экранирования электромагнитных излучений в системах защиты человека и оборудования.

В настоящей инструкции описание технологического процесса приведено в следующей последовательности:

1. Подготовительные операции.

2. Химическое никелирование.
3. Заключительные операции.
4. Контроль качества покрытий.
5. Способы корректирования состава раствора химического никелирования.
6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.
7. Анализ раствора химического никелирования.
8. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования.
9. Применяемые химикаты и материалы.
10. Обезвреживание сточных вод.
11. Требования безопасности.

1. Подготовительные операции.

Технологический процесс химического осаждения сплава никель-фосфор на изделия из неэлектропроводных материалов с тканевой или волокнистой структурой включает следующие операции:

- монтаж деталей на подвесные приспособления;
- удаление замасливателя;
- промывка в горячей воде;
- сенсбилизация;
- промывка в холодной воде;
- активация;
- промывка в холодной воде;
- химическое никелирование;
- промывка в холодной воде;
- сушка;
- демонтаж с подвесных приспособлений.

Характер закрепления изделий на подвесных приспособлениях определяется их конфигурацией; в процессе обработки вся поверхность изделия должна находиться в объеме раствора, при этом должны быть созданы условия

для беспрепятственного удаления с поверхности выделяющегося водорода.

Структура волокнистых и тканевых изделий обычно поддерживается нанесенным на филаменты замасливателем, который необходимо удалить перед нанесением покрытия. При использовании кремнийорганических замасливателей эта операция выполняется погружением изделия в кипящую воду на 10–20 мин. При отсутствии замасливателя целесообразно провести химическое обезжиривание в щелочном растворе.

Сенсибилизацию проводят погружением деталей на 2–5 мин в раствор, содержащий 0,1–0,5 г/л хлорида палладия PdCl_2 и 1–3 мл/л конц. соляной кислоты HCl .

Активацию проводят погружением на 5–10 мин в раствор, содержащий 10–30 г/л гипофосфита натрия.

2. Химическое никелирование.

Химическое осаждение сплава никель-фосфор (химическое никелирование) проводят в растворе состава, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 22–26,

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 30–34,

Хлорид аммония NH_4Cl – 25–30,

Уксусная кислота CH_3COOH – 18–22,

Аммиак (25%) NH_3 до pH 8,6–8,9.

Процесс проводят при комнатной температуре 50–70°C.

Для получения сплошного филаментарного покрытия с массой, составляющей 30–35 % от конечной массы изделия, необходима выдержка 30–60 мин в зависимости от степени развитости покрываемой поверхности; для получения покрытия с массой, составляющей 45–50 % от конечной массы изделия, время выдержки увеличивается до 60–120 мин.

Процесс никелирования проводят в емкости из неметаллических материалов; дно емкости рекомендуется закрыть пленкой или листом из полипропилена или фторопласта для предотвращения контакта с поверхностью

покрываемого изделия. По окончании процесса раствор следует отфильтровать через бумажный или тканевый фильтр. При наличии микрочастиц металла на поверхности рабочей емкости промыть подогретым до 50 – 70°C раствором азотной кислоты до полного прекращения газовыделения на стенках и дне ванны.

3. Заключительные операции.

Сушку деталей после покрытия можно проводить на воздухе в течение 5–10 мин при температуре 70–100°C.

4. Контроль качества покрытий.

Контроль качества покрытия проводят визуальным осмотром. Покрытие должно иметь полублестящую или блестящую поверхность светло-серого цвета со слегка желтоватым оттенком. Не допускаются непокрытые места или шероховатость.

Контроль толщины покрытия проводят по привесу изделия или измерением линейного или поверхностного электросопротивления.

5. Способы корректирования состава раствора химического никелирования.

Для поддержания постоянства состава раствора и скорости процесса необходимо периодически проводить корректирование раствора. Корректирование проводят после осаждения 1–2 г покрытия с каждого литра рабочего раствора.

Корректирование проводится введением в раствор рассчитанных количеств двух корректировочных растворов, приготовленных заранее и хранящихся в специальных емкостях из стекла или полиэтилена.

Состав 1 корректировочного раствора, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200,

Хлорид аммония NH_4Cl – 9,

Уксусная кислота CH_3COOH – 6.

Состав 2 корректировочного раствора, г/л:

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 300.

Количество каждого из корректировочных растворов, вводимых в рабочую ванну при корректировке, можно определить по суммарному привесу изделий при нанесении покрытия:

$$V_1 = 15,5 \cdot \Delta m$$

$$V_2 = 11,1 \cdot \Delta m$$

где V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

По окончании корректировки раствором аммиака доводят рН до 8,6–8,9.

Раствор выдерживает 10–15 корректировок и работоспособен до накопления в нем фосфитов до содержания 300 г/л, что соответствует съему 20 г покрытия с каждого литра ванны.

Проведение корректировки раствора сухими реактивами не допускается.

6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.

Для приготовления 1 л раствора химического никелирования берут $\frac{3}{4}$ литра дистиллированной воды или конденсата, растворяют 27 г хлорида аммония и 20 г уксусной кислоты, затем при перемешивании добавляют 24 г сульфата никеля. После полного растворения вводят при тщательном перемешивании 32 г гипофосфита натрия. После полного растворения компонентов доводят рН 25% раствором аммиака до 8,6 – 8,9. Затем доводят объём раствора до 1 л.

Приготовленный раствор может храниться в закрытой емкости длительное время без изменения состава, выпадения осадков или помутнения; необходимо лишь доведение его до заданного объёма дистиллированной водой или конденсатом.

Для приготовления 1 л 1 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 9 г хлорида аммония, 6 г уксусной кислоты и 200 г сульфата никеля,

доводят раствор до 1 л водой и при необходимости фильтруют.

Для приготовления 1 л 2 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 300 г гипофосфита натрия, доводят раствор водой до 1 л.

7. Анализ раствора химического никелирования.

Анализ содержания соли никеля и гипофосфита натрия проводят при длительном хранении, а также в случае отдельных неполадок (п. 8). Остальные компоненты раствора не анализируются и вводятся в рабочую ванну только в составе корректировочных растворов.

Анализ на накопление фосфитов проводится при длительном использовании ванны для определения ее работоспособности.

7.1. Определение сульфата никеля.

Отбирают 5 мл раствора химического никелирования, доливают водой до 100 мл. Добавляют 50 мл 25% водного раствора аммиака. Добавляют 0,2 – 0,5 г предварительно приготовленной смеси мурексида с хлоридом натрия (0,1 г мурексида перетереть в ступке с 30 г хлорида натрия). Полученный раствор титруют трилоном Б до изменения цвета от желтого до красно-фиолетового. Концентрация трилона Б равна 18,613 г/л (0,1 н.).

Содержание $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г/л) определяется по формуле:

$$C = \frac{V \cdot 0,002935 \cdot 1000 \cdot 4,784}{m} = \frac{14,041 \cdot V}{m}$$

где V - количество 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; 0,002935 – теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по никелю, г/мл; m – количество раствора химического никелирования, взятое для титрования (5 мл); 4,784 – коэффициент пересчета с никеля на сульфат никеля.

При $m = 5$ мл формула упрощается:

$$C = 2,808 \cdot V$$

7.2. Определение гипофосфита и фосфита.

Ускоренный анализ содержания гипофосфита и фосфита в растворе химического никелирования можно проводить по следующей методике.

Для анализа берут 2–5 мл раствора химического никелирования, разбавляют водой до объема 10 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5–1 г хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают и вводят электродную пару Pt–С, подключенную к высокоомному вольтметру (блоку высокоомного вольтметра потенциостата или рН-метру в режиме «mV»). Взамен потенциометрического фиксирования точки эквивалентности можно использовать индикаторный метод – в этом случае добавляют одну каплю 0,025М раствора ферроина. Спустя 2–3 мин образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой сразу титруют 0,1 н. раствором дихромата калия. Конечную точку устанавливают по первому максимальному скачку потенциала или по резкому переходу красновато-зеленого цвета в чисто-зеленый от очередной капли титранта (первое титрование).

Затем, если это необходимо, приступают к определению фосфитов. Электроды вынимают и промывают, прибавляют 0,5–1 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и оттитрованный раствор кипятят 3 – 5 мин. Затем опять вводят электроды и титруют образовавшееся эквивалентное фосфиту количество железа (II) 0,1 н. раствором того же окислителя. При титровании с индикатором раствор после кипячения сильно охлаждают, вводят новую каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют до изменения цвета раствора (второе титрование).

Содержание гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фосфита $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляют по формулам:

$$A = \frac{V_1 \cdot H}{m}$$

$$B = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F}{m}$$

где A – содержание гипофосфита, г/л; B – содержание фосфита, г/л; V_1 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на первое титрование, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на второе титрование, мл; H – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия равен 5,3), мг/мл; F – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по фосфиту (теоретический титр по фосфиту натрия равен 5,2), мг/мл.

Ошибка определения гипофосфита и фосфита по этой методике не превышает $\pm 0,4$ г/л.

8. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования
и способы их устранения.

Неполадки	Причины	Устранение
Шелушение или шероховатость покрытия.	1. Некачественная подготовка деталей перед покрытием. 2. Наличие нерастворимых частиц в растворе.	1. Тщательнее проводить подготовительные операции в соответствии с природой материала основы. 2. Отфильтровать раствор.
Наличие непрокрытых мест.	Образование газовых мешков на поверхности изделий, некачественная подготовка поверхности.	Определить оптимальное положение изделий в ванне с тем, чтобы образующиеся в процессе никелирования газы

		не скапливались на поверхности деталей. Усилить эффективность операции обезжиривания или удаления замасливателя.
Недостаточная скорость покрытия.	1. Заниженное или завышенное значение pH раствора. 2. Завышенная удельная загрузка раствора. 3. Низкие концентрации сульфата никеля и гипофосфита натрия.	1. Откорректировать pH и степень загрузки раствора. 2. Увеличить время обработки. 3. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора.
Газовыделение в объеме раствора, осаждение покрытия на стенках ванны.	1. Появление в растворе металлических частиц. 2. Завышенная концентрация гипофосфита натрия при низкой концентрации сульфата никеля.	1. Во избежание разложения раствор слить, охладить и отфильтровать. 2. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 3. Удалить высадившийся никель со стенок ванны горячей азотной кислотой.
При погружении деталей в ванну процесс не начинается.	1. Заниженные значения pH раствора. 2. Недостаточная каталитическая активность поверхности деталей.	1. Откорректировать pH раствора. 2. Откорректировать растворы сенсibilизации и активации.

9. Применяемые химикаты и материалы.

В растворе химического никелирования применяются реактивы квалификации не ниже «ч», а также дистиллированная вода или конденсат греющего пара. При запуске процесса химического никелирования с многократным использованием раствора следует учитывать следующие нормы расхода компонентов:

- сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4465-74, норма расхода 4,9 г на 1 г покрытия;

- гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 200-76, норма расхода 5,3 г на 1 г покрытия;

- хлорид аммония NH_4Cl ГОСТ 3773-72, норма расхода 0,14 г на 1 г покрытия;

- уксусная кислота CH_3COOH ГОСТ 19814-74, норма расхода 0,1 г на 1 г покрытия;

- аммиак(25%) NH_3 ГОСТ 3760-79, норма расхода 2,6 г на 1 г покрытия.

При проведении подготовительных и заключительных операций используют реактивы квалификации не ниже «ч»:

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77,

- ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 9337-79,

- карбонат натрия декагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 84-76,

- метасиликат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4239-77,

- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,

- азотная кислота концентрированная HNO_3 ГОСТ 4461-77,

- синтанол ДС-10 ТУ 6-14-577-88,

- хлорид палладия PdCl_2 ТУ 6-09-2025-86,

- вода дистиллированная ГОСТ 6709.

При проведении анализов содержания компонентов ванны химического никелирования следует использовать реактивы квалификации «чда» или «хч»:

- аммиак водный 25% NH_3 ГОСТ 3760-79,

- мурексид $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$ ТУ 6-09-1657-72,
- хлорид натрия $NaCl$ ГОСТ 4233-77,
- трилон Б $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ГОСТ 10652-73,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- хлорид меди дигидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ГОСТ 4167-74,
- дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ ГОСТ 4220-75,
- ферроин $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$ ТУ 6-09-05-1256-83,
- сульфат аммония-железа (III) дидекагидрат $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ГОСТ 4205-77,
- серная кислота H_2SO_4 ГОСТ 4204-77.

10. Обезвреживание сточных вод.

В растворе химического никелирования экологическую опасность представляют соли никеля и свинца (ПДК около 0,1 мг/л). Очистка промывных вод после никелирования может проводиться как локально, так и в общезаводских кислотно-щелочных стоках реактивным методом – нейтрализацией стоков известью до pH 11,5 – 12. При этом наряду с осаждением тяжелых металлов в виде гидроксидов происходит также выделение малорастворимого фосфита кальция.

Для обезвреживания сточных вод после химического никелирования могут применяться также электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный или ионообменный методы с использованием стандартного оборудования.

11. Требования безопасности.

При проведении процесса химического никелирования следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

- при приготовлении электролита и растворов следует соблюдать общие правила по технике безопасности по ГОСТ 13.3.008-75;
- при работе со щелочными растворами рабочие должны иметь защитную одежду, очки, резиновые перчатки по ГОСТ 12.4.011-75; то же относится к

работе с растворами азотной кислоты;

- при выполнении работ следует учитывать физически и химически опасные и вредные факторы для электролитов никелирования по ГОСТ 12.0.003-74 и использовать средства, обеспечивающие безопасность труда по ГОСТ 12.3.008-75;

- производственные помещения, в которых проводятся работы, должны отвечать требованиям санитарных норм проектирования промышленных зданий СН 245-71, утвержденных Госстроем СССР 05.11.1971 г., ГОСТ 12.3.008-75;

- предельно допустимые концентрации опасных и вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должны превышать величин, указанных в ГОСТ 12.1.005-76.

Приложение 5. Технологическая инструкция на процесс химического осаждения защитного и износостойкого композиционного покрытия никель-фосфор-оксид хрома.

Настоящая инструкция устанавливает технологию приготовления, эксплуатации, анализа и корректировки раствора для химического осаждения защитно-упрочняющих и износостойких покрытий на стальных деталях. Получаемые покрытия содержат 8–11 мас.% оксида хрома и 7–9 мас.% фосфора, остальное – никель.

Настоящий технологический процесс обладает рядом особенностей, обеспечивающих его высокую эффективность:

1. Выбор состава раствора и методов его периодического корректирования позволяет поддерживать высокую скорость осаждения покрытия в процессе длительной эксплуатации.

2. Примененный раствор обеспечивает стабильную работу при длительной эксплуатации, что позволяет увеличить работоспособность раствора до 2,5–3 мкм·м²/л и накопление фосфитов без ущерба качеству покрытий до 300 г/л.

3. Получаемые покрытия обладают повышенными коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью, особенно после дополнительной термообработки. Твердость покрытий составляет 5,6–6,1 ГПа в исходном состоянии, 10,1–10,7 ГПа после термообработки при 400 °С в течение 1 часа и 7,9–8,3 ГПа после термообработки при 600 °С в течение 1 часа.

В настоящей инструкции описание технологического процесса приведено в следующей последовательности:

1. Подготовительные операции.
2. Осаждение композиционного покрытия.
3. Заключительные операции.
4. Контроль качества покрытий.
5. Способы корректирования состава раствора для осаждения покрытия.

6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.
7. Анализ раствора для осаждения композиционного покрытия.
8. Возможные неполадки в работе ванны осаждения покрытия.
9. Применяемые химикаты и материалы.
10. Обезвреживание сточных вод.
11. Требования безопасности.

1. Подготовительные операции.

Технологический процесс осаждения химического композиционного покрытия никель-фосфор-оксид хрома на детали из углеродистых сталей включает следующие операции:

- осмотр деталей перед нанесением покрытий;
- монтаж деталей на подвесные приспособления;
- электрохимическое обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- промывка в холодной воде;
- химическая активация;
- промывка в холодной воде;
- нанесение композиционного покрытия;
- промывка в холодной воде;
- сушка;
- термообработка;
- демонтаж с подвесных приспособлений.

При осмотре деталей не допускается наличие на их поверхности окалины, ржавчины, заусенцев.

Крупногабаритные детали навешивают на подвески на расстоянии 3–5 см друг от друга. Нерабочую часть подвесок изолируют фторопластом, полипропиленом, перхлорвинилом или хлорвиниловой смолой, разбавленной в соотношении 1:10 дибутилфталатом (с последующей сушкой 50 мин на воздухе и 40 мин при температуре 130–140 °С). Эффективна также защита подвесок

пластифицированным поливинилхлоридом – диплазолом Д-2А-ОС (ТУ 6-01-985-79).

Электрохимическое обезжиривание *стальных деталей* проводится в электролите состава, г/л:

Гидроксид натрия NaOH – 5–10,

Ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Карбонат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 3–5.

Температура раствора 50–70 °С, плотность тока 2–8 А/дм². Продолжительность обработки на катоде 3–5 мин и на аноде 1–3 мин. Обезжиривание деталей из меди и ее сплавов проводят только на катоде при температуре 30–40 °С и плотности тока до 5 А/дм².

Химическая активация проводится в растворе соляной кислоты HCl 100–250 г/л при комнатной температуре в течение 30–90 с.

Качество подготовки деталей к покрытию определяется по равномерному и полному стеканию промывной воды с поверхности деталей.

2. Осаждение композиционного покрытия.

Химическое осаждение композиционного покрытия никель-фосфор-оксид хрома проводят в растворе состава, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20–22,

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 23–25,

Хлорид аммония NH_4Cl – 45–55,

Уксусная кислота CH_3COOH – 18–22,

Аммиак (25%) NH_3 – 16–20 мл/л,

Ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 0,001–0,003,

Оксид хрома Cr_2O_3 – 10–15.

Процесс проводят при температуре 84–90 °С, pH 5–5,2 и интенсивном перемешивании сжатым воздухом (расход 0,1–0,2 м³/л.ч. Продолжительность

осаждения определяется рабочей температурой, плотностью загрузки ванны и требуемой толщиной покрытий. Ориентировочное время выдержки в рабочей ванне приведено в таблице 1.

Таблица 1. Продолжительность осаждения композиционных покрытий.

Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Время обработки, мин, при толщине, мкм		
		18	24	30
84	1	42-46	56-61	70-76
	3	51-55	73-78	92-98
	5	69-73	98-104	122-128
87	1	38-42	51-55	64-69
	3	49-53	66-70	83-88
	5	70-74	94-100	118-124
90	1	34-36	45-48	56-60
	3	47-50	62-65	77-81
	5	70-73	89-93	112-116

Скорость осаждения покрытия из свежеприготовленного раствора составляет 20–35 мкм/ч в зависимости от степени загрузки ванны и температуры рабочего раствора.

Химическое никелирование может проводиться в ванне из нержавеющей стали с анодной защитой или в ванне, футерованной инертными неметаллическими материалами.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из нержавеющей стали* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями по эксплуатации ванны:

1. Рабочую ванну изготовить из нержавеющей стали типа 12Х18Н9Т; при сварке швов использовать электроды из той же стали.

2. Перед заполнением ванны рабочим раствором ее следует тщательно промыть и обработать подогретым до 50–70 °С раствором азотной кислоты (с

концентрацией не ниже 50 %) до полного прекращения газовыделения на стенках ванны.

3. При проведении процесса избегать контакта деталей со стенками ванны. При падении деталей на дно ванны раствор слить во вспомогательную емкость и отфильтровать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой, затем ввести в раствор первоначальное количество оксида хрома.

4. Нагрев рабочего раствора осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани, горячая вода в которой передает свое тепло рабочему раствору через стенки. Подача пара или электроэнергии для нагрева ванны-бани должна быть организована так, чтобы устранить возможность локальных перегревов стенок или дна рабочей ванны.

5. При использовании анодной защиты ванны подавать между стенками ванны и вспомогательными электродами рабочий ток 0,2–1,5 А при напряжении 6–9 В. При повышении защитного тока свыше указанной величины рекомендуется раствор слить во вспомогательную емкость, отфильтровать и откорректировать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой. В качестве вспомогательных электродов использовать стальные стержни, располагаемые на расстоянии 5–10 см от стенок и дна ванны.

6. Подачу сжатого воздуха следует осуществлять с помощью барботеров, расположенных в нижней части ванны и изготовленных из неметаллических материалов; барботаж должен охватывать весь объем ванны, в котором располагаются покрываемые детали.

7. Дно ванны рекомендуется закрыть пленкой или листом из полипропилена или фторопласта для предотвращения контакта со дном ванны упавших деталей.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из неметаллических материалов* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями:

1. Наилучшими материалами для контакта с рабочим раствором являются

кислотостойкая эмаль, полипропилен и фторопласт.

2. Нагрев рабочего раствора следует осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани или с использованием других приспособлений, предотвращающих локальный перегрев стенок или дна рабочей ванны.

3. При газовыделении на стенке или со дна ванны раствор слить, ванну промыть подогретым до 50–70 °С раствором азотной кислоты (30–60 мас.%) до полного прекращения выделения оксидов азота.

3. Заключительные операции.

Сушку деталей после покрытия можно проводить на воздухе в течение 5–10 мин при температуре 70–100 °С.

При необходимости получения покрытий по шифру «Хим.НТВ» детали с покрытием термообрабатывают при температуре 400 °С в воздушной среде в течение 1 часа. Детали загружаются в горячую печь или нагреваются вместе с ней. Для получения покрытий с повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью детали с покрытием термообрабатывают при температуре 600 °С в течение 1 часа.

На термообработанных деталях покрытие матовое или полублестящее, с наличием цветов побежалости.

4. Контроль качества покрытий.

Контроль качества покрытия проводят визуальным осмотром. Покрытие должно иметь маловую или полублестящую поверхность светло-серого цвета со слегка желтоватым оттенком. Не допускаются непокрытые места и питтинг.

Контроль толщины покрытия проводят по привесу образца-свидетеля, завешиваемого с партией деталей. Средняя толщина покрытия рассчитывается при этом по формуле:

$$d = \frac{10000 (m_2 - m_1)}{S \cdot \rho}$$

где: d – толщина покрытия, мкм; m_1 – масса образца-свидетеля до

нанесения покрытия, г; m_2 – масса образца-свидетеля после нанесения покрытия, г; S – площадь образца-свидетеля, см²; ρ – средняя плотность покрытия, равная 7,7 г/см³; 10000 – коэффициент пересчета размерностей.

5. Способы корректирования состава раствора для осаждения покрытий.

Для поддержания постоянства состава раствора и скорости процесса необходимо периодически проводить корректирование раствора. Корректирование проводят после осаждения 1–2 г покрытия (или 0,1–0,2 м²·мкм с каждого литра рабочего раствора).

Корректирование проводится введением в раствор рассчитанных количеств двух корректировочных растворов, приготовленных заранее и хранящихся в специальных емкостях из стекла или полиэтилена.

Состав 1 корректировочного раствора, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат NiSO₄·7H₂O – 200,

Хлорид аммония NH₄Cl – 15,

Уксусная кислота CH₃COOH – 6,

Ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂·3H₂O – 0,3 мг.

Состав 2 корректировочного раствора, г/л:

Гипофосфит натрия гидрат NaH₂PO₂·H₂O – 300,

Аммиак (25%) NH₃ – 250.

Количество каждого из корректировочных растворов, вводимых в рабочую ванну при корректировке, можно определить по суммарному привесу изделий при нанесении покрытия:

$$V_1 = 20,2 \cdot \Delta m$$

$$V_2 = 14,5 \cdot \Delta m$$

где V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

Затем в раствор вводят в виде порошка оксид хрома Cr₂O₃ из расчета

$0,1 \cdot \Delta m$ г, где Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

По окончании корректировки раствором аммиака или уксусной кислотой доводят рН до 5–5,2.

Раствор выдерживает 10–15 корректировок и работоспособен до накопления в нем фосфитов до содержания 300 г/л, что соответствует съему 20 г покрытия с каждого литра ванны.

Проведение корректировки раствора сухими реактивами (кроме оксида хрома) не допускается.

6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.

Для приготовления 1 л раствора химического никелирования берут $\frac{3}{4}$ литра дистиллированной воды или конденсата, растворяют 50 г хлорида аммония и 20 г уксусной кислоты, затем 18 мл 25% аммиака, при перемешивании добавляют 21 г сульфата никеля и 1 мг ацетата свинца. После полного растворения вводят при тщательном перемешивании 24 г гипофосфита натрия. После полного растворения компонентов доводят рН 25% раствором аммиака или уксусной кислотой до 5–5,2. Затем доводят объем раствора до 1 л.

Приготовленный раствор может храниться в закрытой емкости длительное время без изменения состава, выпадения осадков или помутнения; необходимо лишь доведение его до заданного объема дистиллированной водой или конденсатом.

Для приготовления 1 л 1 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 15 г хлорида аммония, 6 г уксусной кислоты, 200 г сульфата никеля, 0,3 мг ацетата свинца, доводят раствор до 1 л водой и при необходимости фильтруют.

Для приготовления 1 л 2 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 300 г гипофосфита натрия, добавляют 250 мл 25% аммиака, доводят раствор водой до 1 л.

7. Анализ раствора для осаждения композиционного покрытия.

Анализ содержания соли никеля и гипофосфита натрия проводят при длительном хранении, а также в случае отдельных неполадок (п. 8). Остальные компоненты раствора не анализируются и вводятся в рабочую ванну только в составе корректировочных растворов.

Анализ на накопление фосфитов проводится при длительном использовании ванны для определения ее работоспособности.

7.1. Определение сульфата никеля.

Отбирают 5 мл раствора химического никелирования, доливают водой до 100 мл. Добавляют 50 мл 25% водного раствора аммиака. Добавляют 0,2–0,5 г предварительно приготовленной смеси мурексида с хлоридом натрия (0,1 г мурексида перетереть в ступке с 30 г хлорида натрия). Полученный раствор титруют трилоном Б до изменения цвета от желтого до красно-фиолетового. Концентрация трилона Б равна 18,613 г/л (0,1 н.).

Содержание $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г/л) определяется по формуле:

$$C = \frac{V \cdot 0,002935 \cdot 1000 \cdot 4,784}{m} = \frac{14,041 \cdot V}{m}$$

где V – количество 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; 0,002935 – теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по никелю, г/мл; m – количество раствора химического никелирования, взятое для титрования (5 мл); 4,784 – коэффициент пересчета с никеля на сульфат никеля.

При $m = 5$ мл формула упрощается:

$$C = 2,808 \cdot V$$

7.2. Определение гипофосфита и фосфита.

Ускоренный анализ содержания гипофосфита и фосфита в растворе химического никелирования можно проводить по следующей методике.

Для анализа берут 2–5 мл раствора химического никелирования,

разбавляют водой до объема 10 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5–1 г хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают и вводят электродную пару Pt–С, подключенную к высокоомному вольтметру (блоку высокоомного вольтметра потенциостата или рН-метру в режиме «mV»). Взамен потенциометрического фиксирования точки эквивалентности можно использовать индикаторный метод – в этом случае добавляют одну каплю 0,025М раствора ферроина. Спустя 2–3 мин образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой сразу титруют 0,1 н. раствором дихромата калия. Конечную точку устанавливают по первому максимальному скачку потенциала или по резкому переходу красновато-зеленого цвета в чисто-зеленый от очередной капли титранта (первое титрование).

Затем, если это необходимо, приступают к определению фосфитов. Электроды вынимают и промывают, прибавляют 0,5–1 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и оттитрованный раствор кипятят 3–5 мин. Затем опять вводят электроды и титруют образовавшееся эквивалентное фосфиту количество железа (II) 0,1 н. раствором того же окислителя. При титровании с индикатором раствор после кипячения сильно охлаждают, вводят новую каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют до изменения цвета раствора (второе титрование).

Содержание гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фосфита $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляют по формулам:

$$A = \frac{V_1 \cdot H}{m}$$

$$B = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F}{m}$$

где A – содержание гипофосфита, г/л; B – содержание фосфита, г/л; V_1 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на первое титрование,

мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на второе титрование, мл; H – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия равен 5,3), мг/мл; F – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по фосфиту (теоретический титр по фосфиту натрия равен 5,2), мг/мл.

Ошибка определения гипофосфита и фосфита по этой методике не превышает $\pm 0,4$ г/л.

8. Возможные неполадки в работе ванны осаждения покрытия.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения.

Неполадки	Причины	Устранение
Отслаивание покрытия.	Некачественная подготовка деталей перед покрытием.	Тщательнее проводить подготовительные операции.
Наличие непрокрытых мест.	Образование газовых мешков на поверхности деталей, некачественная подготовка поверхности.	1. Определить оптимальное положение деталей в ванне с тем, чтобы образующиеся в процессе никелирования газы и подаваемый сжатый воздух не скапливались на поверхности деталей. 2. Усилить эффективность операции обезжиривания.
Недостаточная скорость	1. Заниженное значение pH раствора. 2. Завышенная	1. Откорректировать pH и степень загрузки раствора.

покрытия.	удельная загрузка раствора. 3. Низкие концентрации сульфата никеля и гипофосфита натрия.	2. Увеличить время обработки. 3. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора.
Газовыделение в объеме раствора, осаждение покрытия на стенках ванны.	1. Появление в растворе металлических частиц.2. Завышенная концентрация гипофосфита натрия при низкой концентрации сульфата никеля.	1. Во избежание разложения раствор слить, охладить и отфильтровать. 2. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 3. Удалить высадившийся никель со стенок ванны горячей азотной кислотой (30-60 мас.%).
При погружении деталей в ванну процесс не начинается.	1. Заниженные значения рН раствора. 2. Заниженная температура.3.Недостаточная каталитическая активность поверхности деталей.	1. Откорректировать рН раствора и температуру. 2. Запустить процесс контактом со стальной, никелевой или алюминиевой поверхностью (полосой, листом) в течение 10-15 с.
Заниженная твердость	1. Недостаточное количество оксида хрома в покрытии. 2.	1. Отфильтровать через бумажный фильтр («синяя

покрытия.	Неправильный режим термообработки.	лента») пробу раствора, промыть, высушить и взвесить твердый остаток; откорректировать содержание оксида хрома в растворе. 2. Проводить термообработку при температуре $400\pm 20^{\circ}\text{C}$.
-----------	------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

9. Применяемые химикаты и материалы.

В растворе химического никелирования применяются реактивы квалификации не ниже «ч», а также дистиллированная вода или конденсат греющего пара. При запуске процесса химического никелирования с многократным использованием раствора следует учитывать следующие нормы расхода компонентов:

- сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4465-74, норма расхода 5,5 г на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$ покрытия;
- гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 200-76, норма расхода 5,9 г на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$ покрытия;
- хлорид аммония NH_4Cl ГОСТ 3773-72, норма расхода 0,4 г на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$;
- уксусная кислота CH_3COOH ГОСТ 19814-74, норма расхода 0,2 г на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$;
- аммиак(25%) NH_3 ГОСТ 3760-79, норма расхода 4,9 мл на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$;
- ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 1027-67, норма расхода 0,01 мг на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$;
- оксид хрома Cr_2O_3 ГОСТ 2912-79, норма расхода 0,55 г на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$ покрытия.

При проведении подготовительных и заключительных операций используют реактивы квалификации не ниже «ч»:

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77,
- ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 9337-79,
- карбонат натрия декагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 84-76,
- метасиликат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4239-77,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- азотная кислота концентрированная HNO_3 ГОСТ 4461-77,
- синтанол ДС-10 ТУ 6-14-577-88,
- вода дистиллированная ГОСТ 6709.

При проведении анализов содержания компонентов ванны химического никелирования следует использовать реактивы квалификации «чда» или «хч»:

- аммиак водный 25% NH_3 ГОСТ 3760-79,
- мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ТУ 6-09-1657-72,
- хлорид натрия NaCl ГОСТ 4233-77,
- трилон Б $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 10652-73,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- хлорид меди дигидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4167-74,
- дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ГОСТ 4220-75,
- ферроин $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot \text{FeSO}_4$ ТУ 6-09-05-1256-83,
- сульфат аммония-железа (III) дидекагидрат $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4205-77,
- серная кислота H_2SO_4 ГОСТ 4204-77.

10. Обезвреживание сточных вод.

Перед сливом в сточные воды из отработанного раствора отфильтровывают через тканевый фильтр оксид хрома.

В растворе для осаждения композиционного покрытия экологическую опасность представляют соли никеля и свинца (ПДК около 0,1 мг/л). Очистка промывных вод после никелирования может проводиться как локально, так и в общезаводских кислотно-щелочных стоках реактивным методом —

нейтрализацией стоков известью до pH 11,5 – 12. При этом наряду с осаждением тяжелых металлов в виде гидроксидов происходит также выделение малорастворимого фосфита кальция.

Для обезвреживания сточных вод после химического никелирования могут применяться также электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный или ионообменный методы с использованием стандартного оборудования.

11. Требования безопасности.

При проведении процесса химического никелирования следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

- при приготовлении электролита и растворов следует соблюдать общие правила по технике безопасности по ГОСТ 13.3.008-75;

- при работе со щелочными растворами рабочие должны иметь защитную одежду, очки, резиновые перчатки по ГОСТ 12.4.011-75; то же относится к работе с растворами азотной кислоты;

- при выполнении работ следует учитывать физически и химически опасные и вредные факторы для электролитов никелирования по ГОСТ 12.0.003-74 и использовать средства, обеспечивающие безопасность труда по ГОСТ 12.3.008-75;

- производственные помещения, в которых проводятся работы, должны отвечать требованиям санитарных норм проектирования промышленных зданий СН 245-71, утвержденных Госстроем СССР 05.11.1971 г., ГОСТ 12.3.008-75;

- предельно допустимые концентрации опасных и вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должны превышать величин, указанных в ГОСТ 12.1.005-76.

Приложение 6. Технологическая инструкция на процесс осаждения комбинированного химического покрытия с улучшенными коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью.

Настоящая инструкция устанавливает технологию приготовления, эксплуатации, анализа и корректировки растворов, используемых для осаждения комбинированного химического покрытия с улучшенными коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью для высокопроизводительного химического осаждения защитно-декоративных и износостойких покрытий на стальные детали. Покрытия наносятся последовательным осаждением в растворе для получения композиционного покрытия никель-фосфор-медь-оксид хрома и в растворе для получения покрытий никель-фосфор-медь. Слои чередуются таким образом, чтобы на 5 мкм композиционного покрытия приходился 1 мкм покрытия никель-фосфор, легированного медью. Полученные покрытия содержат 7,5–9,2 мас.% оксида хрома, 6–9 мас.% фосфора и 0,5–1,5 мас.% меди, остальное – никель. После термообработки при 400 °С твердость покрытий достигает 10–11 ГПа, после термообработки при 600 °С снижается пористость покрытий, возрастает в 2–3 раза коррозионная стойкость и износостойкость.

Настоящий технологический процесс обладает рядом особенностей, обеспечивающих его высокую производительность и эффективность:

1. Выбор состава раствора и методов его периодического корректирования позволяет поддерживать высокую скорость осаждения покрытия в процессе длительной эксплуатации.

2. Примененный раствор обеспечивает стабильную работу при длительной эксплуатации, что позволяет увеличить работоспособность раствора до 5–6 мкм·м²/л и накопление фосфитов без ущерба качеству покрытий до 400 г/л.

3. Раствор может быть использован для нанесения покрытий при

повышенных удельных загрузках – до 10 дм²/л, благодаря чему увеличивается производительность.

4. После удаления фильтрованием оксида хрома раствор не содержит летучих и неразлагаемых при очистке компонентов, что оздоравливает условия труда и облегчает обработку сточных вод.

5. Получаемые покрытия обладают повышенными коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью, особенно после дополнительной термообработки.

В настоящей инструкции описание технологического процесса приведено в следующей последовательности:

1. Подготовительные операции.
2. Осаждение покрытий.
3. Заключительные операции.
4. Контроль качества покрытий.
5. Способы корректирования состава используемых растворов.
6. Приготовление рабочих и корректировочных растворов.
7. Анализ используемых растворов.
8. Возможные неполадки в работе используемых растворов.
9. Применяемые химикаты и материалы.
10. Обезвреживание сточных вод.
11. Требования безопасности.

1. Подготовительные операции.

Технологический процесс осаждения химического комбинированного покрытия на детали из углеродистых сталей включает следующие операции:

- осмотр деталей под покрытие;
- монтаж деталей на подвесные приспособления;
- электрохимическое обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- промывка в холодной воде;

- химическая активация;
- промывка в холодной воде;
- осаждение композиционного покрытия;
- промывка в холодной воде;
- осаждение покрытия никель-фосфор, легированного медью;
- промывка в холодной воде;
- сушка;
- термообработка;
- демонтаж с подвесных приспособлений.

При осмотре деталей не допускается наличие на их поверхности окалины, ржавчины, заусенцев.

Крупногабаритные детали завешивают на подвески на расстоянии 3–5 см друг от друга. Нерабочую часть подвесок изолируют фторопластом, полипропиленом, перхлорвинилом или хлорвиниловой смолой, разбавленной в соотношении 1:10 дибутилфталатом (с последующей сушкой 50 мин на воздухе и 40 мин при температуре 130–140 °С). Эффективна также защита подвесок пластифицированным поливинилхлоридом – диплазолом Д-2А-ОС (ТУ 6-01-985-79).

Электрохимическое обезжиривание *стальных деталей* проводится в электролите состава, г/л:

Гидроксид натрия NaOH – 5–10,

Ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Карбонат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 20–40,

Метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 3–5.

Температура раствора 50–70 °С, плотность тока 2–8 А/дм².
Продолжительность обработки на катоде 3–5 мин и на аноде 1–3 мин.

Химическая активация проводится в растворе соляной кислоты HCl с концентрацией 100–250 г/л при комнатной температуре в течение 30–90 с.

Качество подготовки деталей к покрытию определяется по равномерному

и полному стеканию промывной воды с поверхности деталей.

2. Осаждение покрытий.

Нанесение композиционного покрытия никель-фосфор-медь-оксид хрома проводят в растворе состава, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 32–35,

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 37–40,

Глицин (аминоуксусная кислота) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 10–15,

Малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ – 17–20,

Фосфорная кислота H_3PO_4 – 18–21,

Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,002–0,004,

Сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2–0,5,

Оксид хрома Cr_2O_3 – 10–15.

Процесс проводят при температуре 80–95 °С, рН 6,6–7,4 и плотности загрузки ванны 0,5–10 дм²/л.

Продолжительность обработки в этом растворе выбирают исходя из рекомендаций таблицы 1.

Детали с нанесенным покрытием промывают в холодной воде и переносят в раствор для осаждения сплава никель-фосфор-медь состава, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 32–35,

Гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 37–40,

Глицин (аминоуксусная кислота) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 10–15,

Малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ – 17–20,

Фосфорная кислота H_3PO_4 – 18–21,

Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,002–0,004,

Сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2–0,5.

Процесс проводят при температуре 80–95 °С, рН 6,6–7,4 и плотности загрузки ванны 0,5–10 дм²/л. Продолжительность обработки в этом растворе выбирают исходя из рекомендаций таблицы 2.

Таблица 1. Время обработки в растворе для осаждения композиционного покрытия.

Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Время обработки, мин
90	1	8-9
	3	9-10
	5	11-12
	7	13-14
85	1	9-10
	3	11-12
	5	13-14
	7	15-16
80	1	12-13
	3	13-15
	5	15-16
	7	17-19

Цикл обработки в двух растворах дает толщину покрытия 6 мкм. При необходимости нанесения покрытий суммарной толщиной 18 мкм цикл осаждения в 2 растворах повторяют 3 раза, для толщины 24 мкм – 4 раза, для толщины 30 мкм – 5 раз.

Химическое никелирование может проводиться в ванне из нержавеющей стали с анодной защитой или в ванне, футерованной инертными неметаллическими материалами.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из нержавеющей стали* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями по эксплуатации ванны:

Таблица 2. Время обработки в растворе для осаждения сплава никель-фосфор-медь.

Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Время обработки, мин
90	1	1,5-2
	3	2-2,5
	5	2,5-3
	7	3-3,5
85	1	2-2,5
	3	2,5-3
	5	3-3,5
	7	3,5-4
80	1	2,5-3
	3	3-3,5
	5	3,5-4
	7	4-4,5

1. Рабочую ванну изготовить из нержавеющей стали типа 12Х18Н9Т; при сварке швов использовать электроды из той же стали.

2. Перед заполнением ванны рабочим раствором ее следует тщательно промыть и обработать подогретым до 50–70 °С раствором азотной кислоты (с концентрацией не ниже 50 %) до полного прекращения газовыделения на стенках ванны.

3. При проведении процесса избегать контакта деталей со стенками ванны. При падении деталей на дно ванны раствор слить во вспомогательную емкость и отфильтровать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой, при необходимости откорректировать содержание в растворе оксида

хрома, для чего пробу раствора пропустить через бумажный фильтр «синяя лента», тщательно промыть, высушить и взвесить, приняв полученную массу осадка за содержание оксида хрома в объеме пробы.

4. Нагрев рабочего раствора осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани, горячая вода в которой передает свое тепло рабочему раствору через стенки. Подача пара или электроэнергии для нагрева ванны-бани должна быть организована так, чтобы устранить возможность локальных перегревов стенок или дна рабочей ванны.

5. При использовании анодной защиты ванны подавать между стенками ванны и вспомогательными электродами рабочий ток 0,2–1,5 А при напряжении 6–9 В. При повышении защитного тока свыше указанной величины рекомендуется раствор слить во вспомогательную емкость, отфильтровать и откорректировать, ванну обработать концентрированной азотной кислотой. В качестве вспомогательных электродов использовать металлические стержни, располагаемые на расстоянии 5–10 см от стенок и дна ванны.

6. В ванне для получения композиционного покрытия расположить в придонной части барботёры из неметаллических материалов и пропускать в процессе осаждения сжатый воздух с интенсивностью 0,1–0,2 м³/л·ч.

7. Дно ванны рекомендуется закрыть пленкой или листом из полипропилена или фторопласта для предотвращения контакта со дном ванны упавших деталей.

При проведении процесса химического никелирования *в ванне из неметаллических материалов* необходимо руководствоваться следующими рекомендациями:

1. Наилучшими материалами для контакта с рабочим раствором являются кислотостойкая эмаль, полипропилен и фторопласт.

2. Нагрев рабочего раствора следует осуществлять с помощью промежуточной ванны-бани или с использованием других приспособлений, предотвращающих локальный перегрев стенок или дна рабочей ванны.

3. При обнаружении газовыделения на стенках ванны раствор слить, а стенки ванны промывать подогретым до 50–70 °С раствором азотной кислоты (30–60 мас.%) до полного прекращения газовыделения; слитый раствор отфильтровать и откорректировать.

3. Заключительные операции.

Сушку деталей после покрытия можно проводить на воздухе в течение 5–10 мин при температуре 70–100 °С.

При необходимости получения покрытий по шифру «Хим.НТВ» детали с покрытием термообработывают при температуре 400 °С в воздушной среде в течение 1 часа. Детали загружаются в горячую печь или нагреваются вместе с ней. Термообработка позволяет повысить твердость полученных покрытий (до 8–10 ГПа). Для получения покрытий с повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью детали с покрытием термообработывают при температуре 600 °С в течение 1 часа.

На термообработанных деталях допускается потускнение блеска и наличие цветов побежалости.

Удаление недоброкачественных покрытий с поверхности стальных деталей производится в концентрированной азотной кислоте при температуре 60–80 °С. О полном удалении покрытия с поверхности судят по прекращению выделения оксидов азота. Детали, подвергаемые этой операции, должны быть тщательно просушены во избежание травления поверхности. Обработка покрытия в азотной кислоте с концентрацией ниже 50 % не производится ввиду растрывания металла основы.

4. Контроль качества покрытий.

Контроль качества покрытия проводят визуальным осмотром. Покрытие должно иметь полублестящую или блестящую поверхность (в зависимости от исходного класса чистоты детали) светло-серого цвета со слегка желтоватым оттенком. Не допускаются непокрытые места, питтинг или шероховатость.

Контроль толщины покрытия проводят с помощью магнитного толщиномера, отградуированного по комбинированному покрытию, или по привесу контрольного образца-свидетеля, завешиваемого с партией деталей и изготовленного из того же материала, что и покрываемые детали. Средняя толщина покрытия рассчитывается при этом по формуле:

$$d = \frac{10000 (m_2 - m_1)}{S \cdot \rho}$$

где: d – толщина покрытия, мкм; m_1 – масса образца-свидетеля до нанесения покрытия, г; m_2 – масса образца-свидетеля после нанесения покрытия, г; S – площадь образца-свидетеля, см²; ρ – средняя плотность покрытия, равная 7,75 г/см³; 10000 – коэффициент пересчета размерностей.

5. Способы корректирования состава используемых растворов.

Для поддержания постоянства состава раствора и скорости процесса необходимо периодически проводить корректирование раствора. Корректирование проводят после осаждения 0,1–0,2 мкм·м² покрытия с каждого литра рабочего раствора.

Корректирование проводится введением в горячую рабочую ванну рассчитанных количеств двух корректировочных растворов, приготовленных заранее и хранящихся в специальных емкостях из стекла или полиэтилена.

Состав 1 корректировочного раствора, г/л:

Сульфат никеля гептагидрат NiSO₄·7H₂O – 200,

Сульфат меди пентагидрат CuSO₄·5H₂O – 2,6,

Нитрат свинца Pb(NO₃)₂ – 0,025,

Аминоуксусная кислота NH₂CH₂COOH – 3,

Малоновая кислота HOOCCH₂COOH – 2,

Фосфорная кислота H₃PO₄ - 2.

Состав 2 корректировочного раствора, г/л:

Гипофосфит натрия гидрат NaH₂PO₂·H₂O – 337,

Гидроксид натрия NaOH– 200.

Количество каждого из корректировочных растворов, вводимых в рабочую ванну для получения композиционного покрытия при корректировке, можно определить следующими способами:

1) по суммарному привесу деталей при нанесении покрытия:

$$V_1 = 19,6 \cdot \Delta m$$

$$V_2 = 12,6 \cdot \Delta m$$

где V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

2) по содержанию никеля в ванне, которое определяется химическим анализом (при отсутствии данных по полученному покрытию, а также при запуске ванны в эксплуатации после длительной паузы):

$$V_1 = 5 (33,7 - C) \cdot V_0$$

$$V_2 = 3,2 (33,7 - C) \cdot V_0$$

где: V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; C – содержание сульфата никеля в ванне по результатам химического анализа, г/л; V_0 – объем ванны, л.

Дополнительно в 1 раствор вводят оксид хрома из расчета $m = 0,1 \cdot \Delta m$, где Δm – суммарное изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

Количество каждого из корректировочных растворов, вводимых в рабочую ванну для получения легированного медью никель-фосфорного покрытия при корректировке, можно определить следующими способами:

1) по суммарному привесу деталей при нанесении покрытия:

$$V_1 = 21,8 \cdot \Delta m$$

$$V_2 = 14 \cdot \Delta m$$

где V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; Δm – суммарное

изменение массы деталей в процессе нанесения покрытия, г.

2) по содержанию никеля в ванне, которое определяется химическим анализом (при отсутствии данных по полученному покрытию, а также при запуске ванны в эксплуатации после длительной паузы):

$$V_1 = 5 (33,7 - C) \cdot V_в$$

$$V_2 = 3,2 (33,7 - C) \cdot V_в$$

где: V_1 – необходимый объем 1 корректировочного раствора, мл; V_2 – необходимый объем 2 корректировочного раствора, мл; C – содержание сульфата никеля в ванне по результатам химического анализа, г/л; $V_в$ – объем ванны, л.

После корректирования следует проверить рН рабочих растворов и при необходимости довести рН до 6,8–7,2 растворами серной кислоты или едкого натра, затем долить ванну до рабочего объема дистиллированной водой или конденсатом.

Раствор выдерживает 20–30 корректировок и работоспособен до накопления в нем фосфитов до содержания 400 г/л, что соответствует съему покрытия с каждого литра ванны 5–6 мкм·м².

Проведение корректировки раствора сухими реактивами не допускается.

6. Приготовление рабочего и корректировочных растворов.

Для приготовления 1 л раствора для осаждения композиционного покрытия берут $\frac{3}{4}$ литра дистиллированной воды или конденсата, растворяют 10 г глицина при перемешивании, затем добавляют 18,7 г малоновой кислоты и 20 г фосфорной кислоты. В отдельной ёмкости по точной навеске готовят растворы, содержащие 1 г/л нитрата свинца (или ацетата свинца) и 20 г/л сульфата меди, затем отбирают и вводят в приготавливаемый раствор пробы, содержащие 0,003 г нитрата свинца и 0,4 г сульфата меди. Затем в нем растворяют при тщательном перемешивании 33,7 г сульфата никеля и 38,9 г гипофосфита натрия. После полного растворения компонентов проверяют рН

полученного раствора. Он должен составлять 6,8–7,2. При необходимости корректируют рН рабочего раствора серной кислотой или едким натром. Вводят в растворе 12,5 г оксида хрома, доводят объем раствора до 1 л. Приготовление раствора для осаждения легированного медью никель-фосфорного покрытия осуществляют так же, но без добавления оксида хрома.

Приготовленный раствор может храниться длительное время без изменения состава, выпадения осадков или помутнения; необходимо лишь доведение его до заданного объема дистиллированной водой или конденсатом.

Для приготовления 1 л 1 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 3 г глицина, 2 г малоновой кислоты и 2 г фосфорной кислоты, затем вводят количества заранее приготовленных растворов, содержащие 0,025 г нитрата свинца и 2,6 г сульфата меди. Затем растворяют при тщательном перемешивании 200 г сульфата никеля, доводят раствор до 1 л водой и фильтруют.

Для приготовления 1 л 2 корректировочного раствора растворяют в $\frac{3}{4}$ литра воды 200 г едкого натра, затем 337 г гипофосфита натрия, доводят раствор водой до 1 л.

7. Анализ используемых растворов.

Анализ содержания соли никеля в растворе используют для корректирования состава раствора. При длительном хранении, а также в случае отдельных неполадок (п. 8) наряду с определением содержания никеля целесообразно проверять содержание гипофосфита натрия. Остальные компоненты раствора не анализируются и вводятся в рабочую ванну только в составе корректировочных растворов таким образом, чтобы введение сульфата никеля или гипофосфита натрия давало бы сбалансированное пополнение расходуемых компонентов. Анализ на накопление фосфитов проводится при длительном использовании ванны для определения её работоспособности.

7.1. Определение сульфата никеля.

Отбирают 5 мл раствора химического никелирования, доливают водой до 100 мл. Добавляют 50 мл 25% водного раствора аммиака. Добавляют 0,2–0,5 г предварительно приготовленной смеси мурексида с хлоридом натрия (0,1 г мурексида перетереть в ступке с 30 г хлорида натрия). Полученный раствор титруют трилоном Б до изменения цвета от желтого до красно-фиолетового. Концентрация трилона Б равна 18,613 г/л (0,1 н.).

Содержание $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г/л) определяется по формуле:

$$C = \frac{V \cdot 0,002935 \cdot 1000 \cdot 4,784}{m} = \frac{14,041 \cdot V}{m}$$

где V – количество 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; 0,002935 – теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по никелю, г/мл; m – количество раствора химического никелирования, взятое для титрования (5 мл); 4,784 – коэффициент пересчета с никеля на сульфат никеля.

При $m = 5$ мл формула упрощается:

$$C = 2,808 \cdot V$$

7.2. Определение гипофосфита и фосфита.

Ускоренный анализ содержания гипофосфита и фосфита в растворе химического никелирования можно проводить по следующей методике.

Для анализа берут 2–5 мл раствора химического никелирования, разбавляют водой до объема 10 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5–1 г хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают и вводят электродную пару Pt–С, подключенную к высокоомному вольтметру (блоку высокоомного вольтметра потенциостата или рН-метру в режиме «mV»). Взамен потенциометрического фиксирования точки эквивалентности можно использовать индикаторный метод – в этом случае добавляют одну каплю 0,025М раствора ферроина. Спустя 2–3 мин образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном

перемешивании магнитной мешалкой сразу титруют 0,1 н. раствором дихромата калия. Конечную точку устанавливают по первому максимальному скачку потенциала или по резкому переходу красновато-зеленого цвета в чисто-зеленый от очередной капли титранта (первое титрование).

Затем, если это необходимо, приступают к определению фосфитов. Электроды вынимают и промывают, прибавляют 0,5–1 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и оттитрованный раствор кипятят 3–5 мин. Затем опять вводят электроды и титруют образовавшееся эквивалентное фосфиту количество железа (II) 0,1 н. раствором того же окислителя. При титровании с индикатором раствор после кипячения сильно охлаждают, вводят новую каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют до изменения цвета раствора (второе титрование).

Содержание гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фосфита $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляют по формулам:

$$A = \frac{V_1 \cdot H}{m}$$

$$B = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F}{m}$$

где A – содержание гипофосфита, г/л; B – содержание фосфита, г/л; V_1 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на первое титрование, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на второе титрование, мл; H – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия равен 5,3), мг/мл; F – титр 0,1 н. раствора дихромата калия по фосфиту (теоретический титр по фосфиту натрия равен 5,2), мг/мл.

Ошибка определения гипофосфита и фосфита по этой методике не превышает $\pm 0,4$ г/л.

8. Возможные неполадки в работе используемых растворов.

Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Возможные неполадки в работе ванны химического никелирования и способы их устранения.

Неполадки	Причины	Устранение
Покрытие отслаивается от подложки.	Некачественная подготовка деталей перед покрытием.	Покрытие снять конц. азотной кислотой при температуре 50 – 70°C, тщательнее проводить подготовительные операции.
Наличие непрокрытых мест.	Образование газовых мешков на поверхности деталей, некачественная подготовка поверхности деталей.	Определить оптимальное положение деталей в ванне с тем, чтобы образующиеся в процессе никелирования газы и подаваемый сжатый воздух не скапливались на поверхности деталей (например, завешивать детали отверстиями вверх, ввести покачивание деталей). Усилить эффективность операции обезжиривания (поднять плотность тока или температуру ванны обезжиривания).
Недостаточная скорость покрытия.	1. Низкая температура раствора. 2. Завышенная удельная загрузка	1. Откорректировать температуру и степень загрузки раствора. 2.

	раствора. 3. Низкие концентрации сульфата никеля и гипофосфита натрия.	Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора.
На покрытиях питтинг или шероховатость.	1. Заниженное значение рН раствора. 2. Наличие микрочастиц никеля в растворе. 3. Недостаточная подготовка деталей.	1. Откорректировать значение рН раствора. 2. Отфильтровать раствор, при необходимости обработать дно и стенки ванны горячей азотной кислотой до прекращения газовыделения и промыть ванну, в раствор добавить недостающее количество оксида хрома. 3. Проверить эффективность обезжиривания поверхности деталей.
Повышенная скорость осаждения, газовыделение в объеме раствора, появление в растворе металлических частиц, осаждение покрытия на стенках ванны,	1. Завышенная температура раствора. 2. Завышенная концентрация гипофосфита натрия при низкой концентрации сульфата никеля и стабилизаторов.	1. Во избежание разложения раствор слить, охладить и отфильтровать. 2. Откорректировать температуру раствора. 3. Провести анализ содержания сульфата никеля и гипофосфита натрия и откорректировать состав раствора. 4. Удалить высадившийся никель со

повышение защитного тока (при анодной защите ванны).		стенок ванны горячей азотной кислотой (30-60 мас.%).
Помутнение раствора в процессе работы.	1. Выпадение фосфитов в предельных концентрациях. 2. Недостаточное количество лигандов.	1. Отфильтровать раствор. 2. Провести анализ содержания фосфитов в растворе. При запредельных концентрациях фосфитов раствор заменить. 3. Заменить 1 корректировочный раствор и провести корректировку состава раствора.
Подгар на деталях, начало реакции на стенках или дне ванны.	Касание деталями стенок или дна ванны.	Удалить выделившийся в результате реакции на стенках и дне ванны никель горячей концентрированной азотной кислотой, отфильтровать раствор, при необходимости добавить оксид хрома. Устранить возможность контакта деталей со стенками ванны.
При погружении деталей в ванну процесс не начинается.	1. Заниженные значения рН и температуры раствора. 2. Недостаточная каталитическая активность поверхности	1. Откорректировать рН и температуру раствора. 2. Временно, до начала процесса, законтрактивировать детали с развитой стальной или никелированной

	деталей.	поверхностью (полосой, листом) на 10-15 с.
--	----------	--------------------------------------------

9. Применяемые химикаты и материалы.

В растворе химического никелирования применяются реактивы квалификации не ниже «ч», а также дистиллированная вода или конденсат греющего пара. При запуске процесса химического никелирования с многократным использованием раствора следует учитывать следующие нормы расхода компонентов:

- сульфат никеля гептагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4465-74, норма расхода 33,1 г на 1 м^2 покрытия толщиной 1 мкм;

- гипофосфит натрия гидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 200-76, норма расхода 36,0 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$;

- аминокислота (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ГОСТ 5860-75, норма расхода 0,55 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$;

- малоновая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ТУ 6-09-2608-77, норма расхода 0,4 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$;

- фосфорная кислота H_3PO_4 ГОСТ 6552-80, норма расхода 0,4 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$;

- сульфат меди пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4165-78, норма расхода 0,5 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$;

- нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ГОСТ 4236-77, норма расхода 0,0045 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$;

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77, норма расхода 21,3 г/ $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$,

- оксид хрома Cr_2O_3 ГОСТ 2912-79, норма расхода 0,55 г на $1 \text{ м}^2 \cdot \text{мкм}$ покрытия.

При проведении подготовительных и заключительных операций используют реактивы квалификации не ниже «ч»:

- гидроксид натрия NaOH ГОСТ 4238-77,

- ортофосфат натрия дидекагидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 9337-79,

- карбонат натрия декагидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 84-76,
- метасиликат натрия нонагидрат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4239-77,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- азотная кислота концентрированная HNO_3 ГОСТ 4461-77.
- вода дистиллированная ГОСТ 6709.

При проведении анализов содержания компонентов ванны химического никелирования следует использовать реактивы квалификации «чда» или «хч»:

- аммиак водный 25% NH_3 ГОСТ 3760-79,
- мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ТУ 6-09-1657-72,
- хлорид натрия NaCl ГОСТ 4233-77,
- трилон Б $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 10652-73,
- соляная кислота HCl ГОСТ 3118-77,
- хлорид меди дигидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4167-74,
- дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ГОСТ 4220-75,
- ферроин $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot \text{FeSO}_4$ ТУ 6-09-05-1256-83,
- сульфат аммония-железа (III) дидекагидрат $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4205-77.

10. Обезвреживание сточных вод.

В растворе химического никелирования экологическую опасность представляют соли никеля, меди и свинца (ПДК около 0,1 мг/л). Очистка промывных вод после никелирования может проводиться как локально, так и в общезаводских кислотно-щелочных стоках реактивным методом – нейтрализацией стоков известью до pH 11,5–12. При этом наряду с осаждением тяжелых металлов в виде гидроксидов происходит также выделение малорастворимого фосфита кальция.

Для обезвреживания сточных вод после химического никелирования могут применяться также электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный или ионообменный методы с использованием стандартного оборудования.

11. Требования безопасности.

При проведении процесса химического никелирования следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

- при приготовлении электролита и растворов следует соблюдать общие правила по технике безопасности по ГОСТ 13.3.008-75;

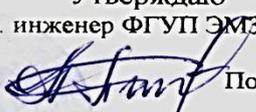
- при работе со щелочными растворами рабочие должны иметь защитную одежду, очки, резиновые перчатки по ГОСТ 12.4.011-75; то же относится к работе с растворами азотной кислоты;

- при выполнении работ следует учитывать физически и химически опасные и вредные факторы для электролитов никелирования по ГОСТ 12.0.003-74 и использовать средства, обеспечивающие безопасность труда по ГОСТ 12.3.008-75;

- производственные помещения, в которых проводятся работы, должны отвечать требованиям санитарных норм проектирования промышленных зданий СН 245-71, утвержденных Госстроем СССР 05.11.1971 г., ГОСТ 12.3.008-75;

- предельно допустимые концентрации опасных и вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должны превышать величин, указанных в ГОСТ 12.1.005-76

Приложение 7. Акт передачи технологии химического никелирования ФГУП ЭМЗ «Авангард».

<p align="center">Утверждаю Гл. инженер ФГУП ЭМЗ «Авангард»  Потапов А.Г. <u>22</u> февраля 2002 г.</p>	<p align="center">Утверждаю Ген. директор ООО «Брейк-М»  Мартынова В.В. <u>25</u> января 2002 г.</p>
<p>АКТ СДАЧИ-ПРИЕМКИ</p> <p>работ по договору № 14 от 10 января 2002 г.</p>	
<p>Настоящий акт составлен в том, что Исполнителем выполнены, а Заказчиком приняты работы по договору № 14 от 10 января 2002 г.</p> <p>В соответствии с договором Исполнителем передана технология химического никелирования металлических деталей на основе раствора многократного (не менее 20 раз) использования, включая методики анализа и корректирования состава раствора; проведены консультации по вопросам отработки и освоения технологии химического никелирования на ФГУП ЭМЗ «Авангард».</p>	
<p>Заказчик:</p> <p>Главный технолог  Бузылев А.Е.</p>	<p>Исполнитель:</p> <p>С. н. с., к.т.н.  Скопинцев В.Д.</p>

Приложение 8. Акт опытно-промышленных испытаний технологии осаждения защитных химических покрытий сплавом никель-медь-фосфор в ОАО «РЭП» «Жаворонки».

УТВЕРЖДАЮ
Гл. инженер ОАО «РЭП» Жаворонки
Волошин К.К.
«27» апреля 2016г.



А К Т

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся:

1. Представитель ОАО «РЭП» Жаворонки» Начальник участка технической эксплуатации оборудования Акулов А.И.;
2. Разработчик, к.т.н. Скопинцев В.Д.;
3. Разработчик, к.т.н. Моргунов А.В.

Составили настоящий акт о том, что на эксплуатационно-технической базе ОАО «РЭП» Жаворонки» проведены испытания технологии осаждения защитных химических покрытий сплавом никель-медь-фосфор на деталях теплообменного и тепломеханического оборудования, подвергающихся активному коррозионному разрушению в процессе эксплуатации.

Технология химического никелирования предусматривает обработку деталей в растворе состава, г/л: сульфат никеля – 32 – 38, сульфат меди – 0,2 – 0,5, нитрат свинца – 0,001 – 0,003, гипофосфит натрия – 36 – 40, глицин – 10 – 20, ортофосфорная кислота 15 – 20, малоновая кислота – 18 – 20 при температуре 80 - 93°C, pH 6,8 – 7,2 и плотности загрузки 1-7 дм²/л.

В ходе испытаний установлено, что спустя 12 месяцев эксплуатации оборудования в тяжелых производственных условиях на деталях с нанесенным защитным покрытием следов коррозии не обнаружено.

На основании проведенных испытаний можно рекомендовать технологию химического никелирования для защиты от коррозии деталей теплообменного оборудования, арматуры, регулирующих клапанов и пр.

 Начальник участка ТЭО Акулов А.И.

 Разработчик, к.т.н. Скопинцев В.Д.

 Разработчик, к.т.н. Моргунов А.В.

Приложение 10. Акт передачи технологической документации на процесс химического никелирования ООО ПК «НПП СЭМ.М».

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени Д.И.Менделеева

**Общество с ограниченной ответственностью
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНАЯ КОМПАНИЯ
«НПП СЭМ.М»**

127427 г.Москва, ул. Б. Марфинская, д.1, корп. 2, оф. 8
E-mail: npp-semm@yandex.ru <http://bestgalvanik.ru>

Тел/факс +7 (495) 978-94-42

Утверждаю
Генеральный директор
ООО ПК «НПП СЭМ.М»

Архипов Е.А.
2016 г.



**Акт передачи
технологической документации**

Настоящий акт составлен о том, что Разработчиком передана технология химического никелирования металлических деталей на основе раствора многократного (не менее 40 раз) использования, включая методики анализа и корректирования состава раствора; проведены консультации по вопросам отработки и освоения технологии химического никелирования на производстве НПП «СЭМ.М».

Заказчик

Технический директор

 Якимчук С.Н.

« » 2016 г.

Разработчик

К.Т.Н.

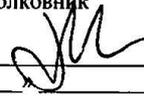
 Скопинцев В.Д.

« » 2016 г.

Приложение 11. Акт внедрения технологии химического никелирования в гальваническом цехе в/ч 71330-Я.

«УТВЕРЖДАЮ»
 И.О. проректора РХТУ им. Д.И. Менделеева
 по научной и инновационной деятельности



«УТВЕРЖДАЮ»
 Командир в/ч 71330-Я
 подполковник

 Николаев В.С.
 « 2016 »

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: руководитель Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий, д.х.н. Винокуров Е.Г., гл. специалист Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий, к.т.н. Скопинцев В.Д.

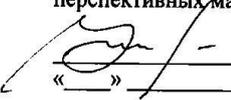
от в/ч 71330-Я заместитель начальника производства Гармашев П.В., главный технолог производства Черныш Е.А.

составили настоящий акт о том, что разработанный в Научно-образовательном центре перспективных материалов и технологий раствор химического никелирования состава (г/л) сульфат никеля гептагидрат – 32 – 35, гипофосфит натрия моногидрат – 37 – 40, глицин – 10 – 15, малоновая кислота – 17 – 20, фосфорная кислота – 18 – 21, нитрат свинца – 0,002 – 0,004, сульфат меди пентагидрат – 0,2 – 0,5, рН 6,6-7,4 внедрен в производство в гальваническом цехе в/ч 71330-Я. Раствор может быть использован в течение длительного времени при периодическом корректировании его состава (не менее 30 корректировок) для получения защитных покрытий толщиной 9 – 30 мкм на сложнопрофилированных изделиях из стали, медных и алюминиевых сплавов. Внедрение разработанной технологии позволило увеличить производительность процесса и сократить расход химикатов и энергии за счет снижения сброса отработанного раствора и сокращения времени на нанесение покрытий.

Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

Руководитель Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий


 Винокуров Е.Г.
 « » 2016 г.

Гл. специалист Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий


 Скопинцев В.Д.
 « » 2016 г.

От в/ч 71330-Я

Заместитель начальника производства


 Гармашев П.В.
 « » 2016 г.

Главный технолог производства


 Черныш Е.А.
 « » 2016 г.