

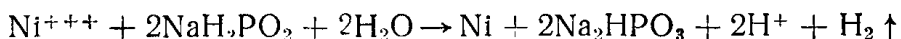
**ПОКРЫТИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ
ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
ОДНОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА**

В. И. ЛАТАТУЕВ, А. Д. ДЕНИСОВ, О. Л. ПЕШКОВ, Н. И. ЗАКАБУНИНА

Одним из эффективных способов защиты от коррозии является покрытие металлов различными металлами электролитическим способом. Но этим способом невозможно решить многие задачи, например: 1. Создание покрытий со специальными свойствами. 2. Получение равномерных по толщине покрытий глубоко профилированных и прецизионных деталей.

Новыми весьма перспективными являются химические способы получения металлопокрытий (в частности химическое никелирование (кобальтирование), которые осуществляются без наложения электрического тока [1—3].

В основу процесса положено суммарное уравнение: [1, 2, 3]



Процесс осуществляется при 80—95°C в растворах, содержащих: соль никеля, восстановитель, комплексообразующие и буферизирующие добавки.

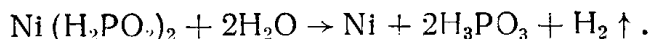
Но такие многокомпонентные системы имеют следующие существенные недостатки:

1. Нестабильность рабочего раствора, что крайне отрицательно сказывается на самом процессе и качестве покрытия.

2. Сложность корректирования раствора, так как одновременно приходится добавлять несколько компонентов.

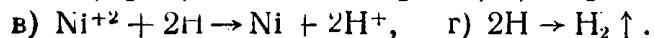
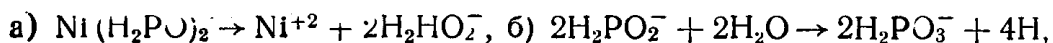
Все эти и другие недостатки заставляют искать способы усовершенствования процесса химического никелирования (кобальтирования) и прежде всего по пути уменьшения числа компонентов.

Вюрцем еще в 1844 г. было показано, что водный раствор гипофосфита никеля, нагретый до 100°C, претерпевает разложение с выделением никеля в виде порошка [2, 5]. Это обстоятельство и было взято нами за основу при разработке однокомпонентного раствора для химического никелирования (кобальтирования). Процесс может быть представлен следующим суммарным уравнением:



Все три продукта идентифицируются количественно.

На основе теоретических представлений, предложенных К. М. Горбуновой и А. А. Никифоровой [2], процесс может быть представлен в виде следующих стадий:



В настоящей работе была поставлена задача по выяснению принципиальной возможности применения гипофосфита никеля (кобальта) для химического никелирования (кобальтирования) и определению оптимальных условий процесса в зависимости от различных факторов: температуры, рН и т. д. Определяющим критерием протекания процесса была выбрана скорость покрытия образцов никелем (кобальтом). Для опытов применялись образцы из меди и железа размером $1,0 \times 1,0 \times 0,1$ мм. При проведении эксперимента соблюдалась следующая последовательность операций.

Образцы обезжиривались в бензине (3—5 мин.) и растворе щелочи (80 г/л КОН) в течение 5 мин. при 80—85°C с последующим декапированием в соляной кислоте (1 : 10) при 50—60°C (0,5—1,0 мин).

Предварительными экспериментами было найдено, что медь покрывается никелем (кобальтом) только в контакте с более электроотрицательными металлами (например, железом), что объясняется, по-видимому, каталитической природой процесса. При проведении экспериментов это обстоятельство было учтено (для опыта медные и железные образцы брались в контакте).

Для опытов приготавливался раствор гипофосфита никеля (кобальта) путем растворения гидроокиси никеля (углекислого кобальта) в водном растворе фосфорноватистой кислоты в соответствии с рекомендациями [4, 6].

Для определения оптимальной концентрации гипофосфита никеля была проведена серия опытов при 90°C и рН—6. В интервале концентраций 5—25 г/л скорость никелирования практически остается постоянной 2—2,5 мк/час. При увеличении концентрации гипофосфита скорость покрытия снижается.

В последующих опытах за оптимальную концентрацию гипофосфита никеля была принята $C=10$ г/л. Во всех опытах было отмечено повышение кислотности вследствие образования фосфористой кислоты.

Выяснилось влияние температуры рабочего раствора на скорость никелирования. При $t=50^\circ\text{C}$ процесс практически не идет. С повышением температуры скорость покрытия растет почти в линейной зависимости, что объясняется увеличением скорости разложения гипофосфит-иона.

Выше 95°C температуру повышать нецелесообразно ввиду бурного кипения раствора и разложения $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (особенно при 100°C), что находится в соответствии с указанием [6].

Поэтому дальнейшие опыты проводились при $95 \pm 2^\circ\text{C}$. Известно, что на скорость процесса большое влияние оказывает кислотность среды. Найдено, что максимальная скорость никелирования достигается при рН 6—6,5 (3,5 мк/час при рН=6 и 4 мк/час при рН=6,5). При переходе в более кислую область рН скорость покрытия резко падает и при рН=3 процесс прекращается. При рН=6,5 начинается выпадение гидроокиси никеля, что также прекращает процесс (хорошим визуальным признаком установления рН=6 является появление легкой мути за счет образующейся гидроокиси никеля).

Как показали опыты, при корректировании рН и содержания никеля возможно получение стабильной скорости никелирования, равной 14—15 мк/час.

Следует отметить, что полученные никеливые покрытия малопористы (1—2 поры см^2 при толщине покрытия 5—10 $\mu\text{к}$), блестящи, плотны и отличаются хорошей адгезией к металлу основы.

На основании полученных результатов работы с гипофосфитом никеля были проведены аналогичные исследования с гипофосфитом кобальта по выяснению принципиальной возможности получения покрытия металлов (железа и меди) кобальтом. Как и следовало ожидать [6], скорость покрытия кобальтом были значительно меньше, чем с никелем (гипофосфит кобальта начинает разлагаться с заметной скоростью лишь при 150°C). Опыты показали, что изменение концентрации гипофосфита кобальта в широких пределах (10—100 г/л) практически не влияет на скорость процесса, которая остается весьма малой (0,3—0,5 $\mu\text{к}/\text{час}$ при $\text{pH}=6\pm 0,5$ и $t=95\text{—}100^\circ\text{C}$). Ниже 90°C процесс вообще не идет. С изменением pH до 4 возможно повышение скорости покрытия до 1 $\mu\text{к}/\text{час}$. По-видимому для значительного увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры выше 100°C , что возможно сделать лишь в неводных средах.

Корректирование pH и концентрации гипофосфита не дали положительных результатов.

Покрытия кобальтом плотны, с хорошей адгезией и имеют серый цвет (светлая поверхность на воздухе быстро тускнеет в связи с образованием окисной пленки).

Выводы

1. Показана принципиальная возможность использования гипофосфита никеля (кобальта) для целей химического никелирования (кобальтирования) железных и медных поверхностей.
2. Найденны оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие скорость покрытия в 14—15 $\mu\text{к}/\text{час}$ (для никеля) и 1 $\mu\text{к}/\text{час}$ (для кобальта).
3. Никелевые покрытия, полученные данным способом, могут быть рекомендованы для защиты от коррозии и для декоративных целей.
4. Дальнейшие исследования должны быть направлены на более детальное изучение свойств никелевого (кобальтового) покрытия, на увеличение скорости покрытия кобальтом, на изучение возможности покрытия никелем (кобальтом) данным способом других металлов и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тёмкина. Прогрессивная технология нанесения гальванических покрытий. Машгиз, 73—89, 1962.
2. К. М. Горбунова и А. А. Никифорова. Физико-химические основы процесса химического никелирования, АН СССР, 1960.
3. Н. В. Коровин. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. Металлургиздат, 105—122, 1962.
4. Ван Везер. Фосфор и его соединения, 282—283, 1962.
5. Sheet Metal Industries Vol 33; NO, 351, July, p 439, London, 1956.
6. I. W. Mellor. A. Comprehensive. Treatise on Inorgania and Theoretical Chemistry Vol VII, 870—891, 1931.