

## ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРАЗИНСУЛЬФАТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ (КОБАЛЬТИРОВАНИЯ)

В. И. ЛАТАТУЕВ, А. Д. ДЕНИСОВ, О. Л. ПЕШКОВ, В. П. КАЗАКОВА,  
В. Ф. БИРЮКОВА

Известно, что в настоящее время для процессов химического никелирования (кобальтирования) в качестве восстановителя применяются почти исключительно соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты).

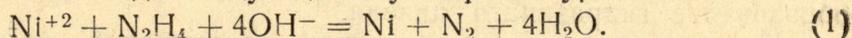
Применение данных восстановителей наряду с достоинствами (высокая химическая активность, простота использования и т. п.) имеет и ряд существенных недостатков (высокая стоимость, низкий коэффициент использования и т. п.).

Это заставляет параллельно с усовершенствованием «гипофосфитного» способа проводить исследования по опробированию других восстановителей, свободных от недостатков, связанных с применением гипофосфита.

С этой точки зрения значительный интерес может представить такой сильный восстановитель, как гидразин (и его соли), который, как известно, в большинстве окислительно-восстановительных реакций окисляется до свободного азота, удаляющегося из сферы реакции.

В литературе [1] есть краткое указание о предложении использования гидразингидрата для химического никелирования (японский патент). Подробных сведений о процессе не дается. В [2] указано на возможность получения тонких никелевых слоев автокаталитическим восстановлением гидразина. Все это позволяет надеяться на возможность применения гидразина и его солей и прежде всего гидразинсульфата в качестве восстановителя для химического никелирования (кобальтирования).

Процесс восстановления иона никеля до элементарного может быть представлен в виде следующего суммарного уравнения:



Течение реакции осложняется побочными процессами (см. ниже).

Для проведения экспериментов образцы из железа и меди размером  $10 \times 10 \times 1,0$  мм обезжиривались и декапировались обычным способом и погружались в испытуемый раствор.

На основании опыта работы и указания [1] первоначально был принят следующий состав рабочего раствора:



Исследования по изучению влияния температуры показали, что до температуры 45°C процесс вообще не идет, при 45—65°C скорость реакции незначительна. И лишь при температуре выше 70°C скорость процесса поддается количественной оценке. В качестве оптимальной температуры была принята  $t=85^{\circ}-90^{\circ}\text{C}$ .

Для выбора оптимальной кислотности раствора были проведены несколько серий опытов в интервале рН: 3—4, 6—7, 8—10, 10—11. рН регулировалось раствором аммиака. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние рН раствора на скорость никелирования

Металл образца	рН	Толщина никеля в мк	Характеристика покрытия
Железо Медь	3—4 3—4	— —	Покрытие не образовалось „
Железо Медь	6—7 6—7	0,2 0,3	Покрытие равномерное, блестящее
Железо Медь	8—10 8—10	0,7 0,6	„ „
Железо Медь	10—11 10—11	0,7 0,6	„ „

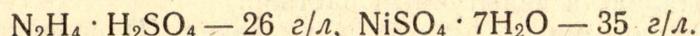
Из данных табл. 1 следует, что за оптимальное рН процесса следует принять рН=8—10. Повышение рН выше 10 не дает увеличения скорости процесса и, как показал опыт, влияет на качество покрытия (потемнение).

При прохождении процесса наблюдалось значительное выпадение осадка сиреневого цвета. Анализ показал, что образующееся соединение является гидразинатом никеля  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{SO}_4$ , описанное в литературе [3, 4]. Образование данного соединения является нежелательным ввиду уменьшения концентрации реагирующих веществ. Следовательно, принятые соотношения реагентов не являются лучшими и необходимо было провести несколько серий поисковых опытов по нахождению оптимальных соотношений реагентов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы, соотношение компонентов значительно влияет на скорость процесса, но, к сожалению, не устраняет образование гидразината никеля.

Для нахождения оптимального соотношения компонентов был проведен следующий опыт.

В течение 1 часа при 90°C и рН=8—9 выдерживался раствор первоначального состава:



Выпадал значительный осадок гидразината никеля. В отфильтрованном растворе была обнаружена следующая концентрация компонентов:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 - 13 \text{ г/л}, \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 29 \text{ г/л}$  (II).

Это соотношение отвечает почти стехиометрическому соотношению компонентов согласно уравнению (1).

При данном соотношении скорость покрытия была стабильной и равнялась  $\sim 2$  мк/час. Всякое отклонение от указанного соотношения приводит к выпадению осадка гидразината (при увеличении гидразинсульфата) или к снижению качества покрытия и т. п. (при увеличении концентрации соли никеля).

Таблица 2

Влияние соотношения компонентов на скорость процесса.  
Условия опыта: время—1 час;  $T=94 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=8-9$ .

№	Состав рабочего раствора в г/л	Толщина никелевого покрытия в мм
1	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ —10 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —10	Fe—1,4 Cu—1,4
2	$\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ —10 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —20	Fe—2,5 Cu—2,4
3	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ —10 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —25	Fe—2,8 Cu—2,8
4	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ —10 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —30	Fe—1,7 Cu—1,6
5	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ —20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —50	Fe—1,6 Cu—1,4
6	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ —20 $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —160	Fe—2,2 Cu—2,2

Пропорциональное увеличение концентрации компонентов не дало увеличения скорости, а даже значительно снизило ее. Так, например, при увеличении концентрации реагентов (II) в два раза скорость покрытия уменьшилась до  $\sim 0,8$  мк/час.

Таким образом, следует считать соотношение компонентов (2) оптимальным.

На основании опыта работы по химическому никелированию с гидразинсульфатом были проведены исследования по кобальтированию железа и меди. Для опыта использовался оптимальный состав:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  — 13 г/л,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 29 г/л,  $\text{pH}=11-12$ ,  $t=85-2^\circ\text{C}$ . Время — 1 час.

При температуре ниже  $80^\circ\text{C}$  процесс вообще не идет, при температуре выше  $85^\circ\text{C}$  раствор начинает кипеть ввиду большой концентрации аммиака (200—300 мл/л).  $\text{pH}$  раствора необходимо было поддерживать строго в интервале 11—12, так как при  $\text{pH}$  меньше 11 происходит разрушение аммиачного комплекса с выпадением гидроокиси, а при  $\text{pH}$  больше 12 — заметное растворение меди и выделение ее на железе (меднение).

Скорость кобальтирования при указанных условиях достигала величины 11—12 *мк/час*, что в 5—6 раз больше скорости покрытия никелем. Такая разница в скорости покрытия может быть объяснена различными значениями констант нестойкости комплексных ионов [3] (для  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   $K=1,86 \cdot 10^{-9}$ , для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$   $K=7,75 \cdot 10^{-6}$ ). Покрытия были плотными, с хорошей адгезией, серого цвета.

#### Выводы

1. Показана принципиальная возможность применения гидразинсульфата в качестве восстановителя для процессов химического никелирования и кобальтирования железных и медных поверхностей.

2. Найденны оптимальные условия проведения процесса, позволяющие получить скорость покрытия:

никелем — 2 *мк/час*,

кобальтом — ~ 11—12 *мк/час*.

3. Никелирование данным способом может быть рекомендовано для прецизионных деталей, где требуется малая толщина и равномерность покрытия.

4. Необходимо продолжить исследование в направлении нахождения условий, обеспечивающих большую скорость никелирования и лучшее качество покрытий (кобальтирование).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. Metallurgizdat, 115, 1962.
2. Electrochem. Technol, 1, 1—2, 38—42, 1963.
3. К. Б. Яцимирский, В. В. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. АН СССР, 93, 1959.
4. В. А. Головня, И. А. Федоров. Основные понятия химии комплексных соединений. АН СССР, 55, 1961.

