

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторної роботи
«Хімічне нікелювання»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»
денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 24.05.2018 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Хімічне нікелювання” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2019.– 28 с.

Укладачі С. А. Лещенко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»
 В. М. Артеменко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»
 С. Г. Дерібо, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»

Рецензент Б. І. Байрачний, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХПІ»

Кафедра технічної електрохімії

Мета роботи – вивчити механізм та особливості процесу хімічного відновлення металів; встановити вплив різних факторів (температури, концентрації основних компонентів, значення pH розчину) на швидкість хімічного осадження нікелевих покриттів з гіпофосфітних розчинів.

1 ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1 Закономірності хімічного відновлення металів

Найбільш поширеним способом одержання металевих покриттів є електрохімічне відновлення під дією електричного струму від зовнішнього джерела. Електрохімічний спосіб нанесення покриттів має кілька суттєвих недоліків, зокрема нерівномірність товщини на профільованих поверхнях, неможливість нанесення покриттів на поверхні вузьких та глибоких отворів. Нанесення покриттів хімічним відновленням дозволяє вирішити ці проблеми.

Хімічне відновлення металів є автокаталітичним процесом осадження компактних металевих покриттів шляхом взаємодії іонів металу та відновлювача, що знаходяться у розчині.

На відміну від електрохімічного способу, хімічне відновлення металів відбувається без використання зовнішніх джерел струму.

Хімічний спосіб відновлення металів слід також відрізнити від *імерсійного* (контактного) способу, коли одержання покриттів відбувається шляхом занурення металу в розчин, що містить іони металу з більш електропозитивним потенціалом, за рахунок різниці потенціалів металу основи та металу покриття. Переваги процесів хімічного відновлення металів перед імерсійним способом наведені у таблиці 1.

Метод хімічного відновлення використовується для одержання покриттів нікелем, кобальтом, залізом, паладієм, платиною, міддю, золотом, сріблом, родієм, рутенієм і деякими сплавами на основі цих металів. Легуючими компонентами цих сплавів можуть бути як каталітично активні

метали, так і метали, в індивідуальному стані неактивні, наприклад, вольфрам, молібден, марганець.

Таблиця 1 – Переваги хімічного відновлення перед імерсійним методом

Імерсійний метод	Метод хімічного відновлення
Метал основи повинен бути більш електронегативним, ніж метал покриття, щоб віддавати електрони на відновлення металу покриття	Метал основи повинен бути каталітично активним
Імерсійне осадження припиняється, як тільки основа повністю покривається осадженим металом	Товщина покриття не має теоретичних обмежень
Покриття може мати вигляд пухкої плівки, що легко відшаровується	Покриття щільне та дрібно-кристалічне

Перевагами процесу хімічного відновлення металів перед електролітичним методом є такі його можливості:

- одержувати рівномірні по товщині покриття на виробках складної конфігурації;
- використання в процесі металізації діелектриків і напівпровідників;
- здійснювати сумісне осадження з металом неметалевих компонентів.

Процеси хімічного відновлення металів застосовують в таких технологічних процесах:

- металізації діелектриків та напівпровідників з метою надання поверхні цих матеріалів електропровідності, механічної міцності, магнітних, декоративних та інших властивостей;
- нанесення покриттів на поверхню металевих деталей, що мають складну конфігурацію або глухі отвори;
- одержання покриттів як бінарними, так і багатоконпонентними (що містять до 3–4 складових) сплавами, які мають особливі властивості та переваги у порівнянні з відповідними гальванічними покриттями.

Розчини, що використовуються для хімічного відновлення металів, містять:

- розчинні *сполуки металу* або кількох металів, що підлягають відновленню;
- *відновлювачі* – хімічні сполуки, які приймають безпосередню участь в окислювально-відновлювальній реакції, внаслідок якої відбувається відновлення іонів металу за рахунок окислення аніонів відновлювача;
- сполуки, які є джерелом *лігандів* – іонів або молекул, що зв'язують іони металів у комплексні сполуки з метою зменшення їх активності, підвищення стабільності розчину, попередження утворення осаду в об'ємі розчину;
- *буферні добавки* – сполуки, необхідні для підтримки значення рН розчину, яке зазвичай зменшується в ході осадження хімічних покриттів;
- *стабілізатори* – сполуки, які адсорбуються на каталітично активній поверхні, тим самим зменшуючи її каталітичну активність; виконують функцію каталітичних отрут для реакцій з відповідними відновлювачами; попереджають розкладення розчинів внаслідок можливого відновлення металу в об'ємі розчину; зменшують непродуктивні витрати основних компонентів розчину і сприяють збереженню високої якості покриттів; не є обов'язковими компонентами розчинів;
- *прискорювачі-екзальтанти* – сполуки, які дещо компенсують зменшення швидкості хімічного осадження металів, що відбувається внаслідок впливу стабілізаторів; не є обов'язковими компонентами розчинів.

Процеси хімічного відновлення металів повинні відбуватися не в об'ємі розчину і не на стінках електролізу, а виключно на каталітично

активній (відносно реакції дегідрогенізації відновлювача) поверхні виробів. З цією метою перш за все необхідно правильно підібрати відновлювач, його концентрацію та концентрацію іонів металу.

Найбільш поширені відновлювачі представлені у таблиці 2.

Особливе значення має універсальність відновлювача, тобто можливість осаджувати з його допомогою різні метали. Найбільш універсальними відновлювачами вважаються борвмісні сполуки.

Таблиця 2 – Сполуки, що використовуються як відновлювачі

Відновлювач		Метали та сплави, що осаджують з використанням відповідного відновлювача
Назва	Хімічна формула	
Гіпофосфіт натрію	NaH_2PO_2	<i>Ni-P, Co-P, Ni-Co-P, Fe-P, Pd-P, Cu, Au</i>
Борогідрид натрію	$NaBH_4$	<i>Ni-B, Co-B, Fe-B, Pt, Cu-B, Au</i>
Діметиламінборан	$(CH_3)_2HN \cdot BH_3$	<i>Ni-B, Co-B, Fe-B, Cu-B, Au, Ag</i>
Діетиламінборан	$(C_2H_5)_2HN \cdot BH_3$	<i>Ni-B, Co-B</i>
Формальдегід	$HCHO$	<i>Cu</i>
Гідразин	N_2H_4	<i>Ni, Pd, Pt, Rh, Ru</i>
Гідразин-боран	$N_2H_4 \cdot BH_3$	<i>Ni-B, Ag</i>

Як джерело лігандів використовуються деякі органічні кислоти (карбонові, дикарбонові, оксикарбонові, амінокислоти), аміак, етилендіамін, пірофосфат калію та ін.

Як буферні добавки часто використовують солі оцтової, лимонної (цитринової), бурштинової (янтарної), молочної кислот та ін. В деяких розчинах одна й та ж речовина може бути як джерелом лігандів, так і буферною добавкою.

Як стабілізатори можуть використовуватись сполуки свинцю (II), олова (II), сірки, селену, телуру, талію (наприклад, 2-меркаптобензотіазол, тіокарбамід, $TlNO_3$), органічні аліфатичні та ненасичені кислоти (олеїнова та малеїнова), деякі оксигенвмісні сполуки (MoO_3 , H_2O_2). Але необґрунтований вибір природи стабілізатору або його завищена концентрація може бути причиною гальмування або навіть припинення реакції відновлення металу.

Роль прискорювачів виконують розчинні фториди, янтарна кислота та деякі інші сполуки.

Механізм процесу хімічного відновлення металів може бути представлений як сума реакцій анодного окислення відновлювача і катодного відновлення металу і водню (таблиця 3). На каталітично активній поверхні металу відбувається від'єднання одного або кількох активних атомів водню (реакція 1). Внаслідок окислення адсорбованого радикалу $R_{адс}$ (реакція 2) утворюється вільний електрон, необхідний для відновлення металу (реакція 5). Адсорбовані протони водню можуть або внаслідок рекомбінації (реакція 3) утворити молекулу водню, або внаслідок окислення (реакції 4) утворити додатково вільні електрони. Реакції 3 та 4 відбуваються паралельно і незалежно одна від одної. При цьому бажаною є реакція 4, а побічною – реакція 3. Крім того, паралельно цільовій реакції відновлення металу (реакція 5) відбувається побічна реакція відновлення водню (реакції 6).

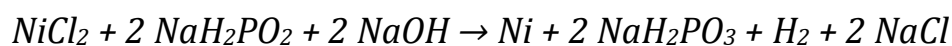
Співвідношення швидкостей реакцій 3 і 4, а також реакцій 5 і 6 визначає ефективність використання відновлювача і залежить від природи металу, рН розчину, значення змішаного потенціалу (що відповідає перетину незалежних катодних та анодних поляризаційних кривих). Максимальна ефективність використання відновлювача (100 %) може бути досягнена при відсутності реакції 3, мінімальна (50 %) – при відсутності реакцій 4. Споживання електронів по реакціям 6 додатково зменшує ефективність використання відновлювача.

Таблиця 3 – Узагальнена схема реакцій процесу хімічного відновлення металів

Процес	Рівняння реакції
Стадії реакції окислення відновлювача («анодні» реакції)	
Дегідрогенізація	$RH^* \xrightarrow{M} R_{адс} + H_{адс}$ (1)
Окислення	$R_{адс} + OH^- \rightarrow ROH + e^-$ (2)
Рекомбінація	$H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2 \uparrow$ (3)
Окислення водню (в лужному або у кислому середовищі)	$H_{адс} + OH^- \rightarrow H_2O + e^-$ $H_{адс} \rightarrow H^+ + e^-$ (4)
Стадії реакцій відновлення металу та водню («катодні» реакції)	
Відновлення металу	$M^{z+} + z e^- \rightarrow M \downarrow$ (5)
Відновлення водню (в лужному або у кислому середовищі)	$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2 OH^-$ $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (6)

*RH – молекула відновлювача

Якщо припустити, що реакції 4 не відбуваються, то приклади сумарних (у відношенні катодних та анодних процесів) реакцій, що відбуваються при хімічному нікелюванні, виглядатимуть так:



З представлених сумарних реакцій видно, що при хімічному відновленні металів завжди відбувається утворення водню, а також зменшення pH розчину.

Як було зазначено вище, одержати покриття хімічним методом можна лише на поверхні каталітично активних металів. Ними є, зокрема, нікель, кобальт, сталь, родій і паладій.

Якщо метал основи не є каталітично активним, необхідно здійснити певні заходи для надання їй каталітичної активності, ініціювання процесу хімічного відновлення. Після появи на поверхні перших зародків покриття каталітично активним металом, процес надалі відбуватиметься як автокаталітичний, оскільки покриття, що осаджується, завжди є каталізатором цього процесу.

Здатність різних металів до ініціювання процесу істотно залежить й від природи відновлювача. Наприклад, хімічне мідніння в борогідридних розчинах відбувається спонтанно на відміну від гіпофосфітних розчинів, у яких мідь не є каталітично активною, і процес потребує заходів для ініціювання з метою надання каталітичної активності.

Надання каталітичної активності для виробів, поверхня яких не є каталізатором хімічного відновлення, може здійснюватися такими методами:

1) *імерсійний метод* – контактне витіснення з розчинів більш електропозитивних металів-каталізаторів більш електронегативним (активним) металом основи (наприклад, залізом, алюмінієм, берилієм, титаном);

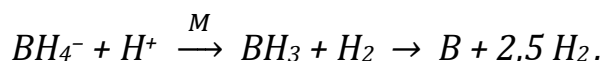
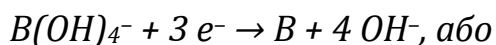
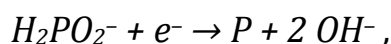
2) *метод активації* – нанесенням каталітично активних (паладієвих, срібних) шарів на поверхню пластмас, а також на свинець, кадмій, вісмут, миш'як, молібден, олово, вольфрам, цинк;

3) *метод внутрішнього електролізу* – контактуванням металу основи з більш електронегативним металом, наприклад алюмінієм;

4) *метод електролізу* – виріб на короткий час включають як катод в ланцюг постійного струму, щоб одержати на поверхні тонкий шар каталітично активного металу.

Перед нанесенням хімічних покриттів на метали, що містять свинець, кадмій, вісмут і олово, рекомендується попередньо наносити на них мідь або нікель шляхом електролізу. Корозійностійкі сталі перед хімічним нікелюванням покривають шаром нікелю з хлоридного електроліту з метою покращення адгезії.

За допомогою процесів хімічного відновлення можна здійснити сумісне осадження з металом неметалевих компонентів (при використанні гіпофосфіту – фосфору, при використанні борвмісних відновлювачів – бору). Реакції, що призводять до утворення елементарного фосфору або бору, мають такий вигляд:



1.2 Гіпофосфітні розчини хімічного нікелювання

Хімічне нікелювання можливе з використанням більшості відновлювачів (див. табл.2). При цьому чисті нікелеві покриття отримують тільки з використанням гідразину. З розчинів, що містять борвмісні відновлювачі, фактично отримують сплав нікель-бор, а з гіпофосфітних розчинів – нікель-фосфорні покриття.

Найширше використання для хімічного нікелювання отримали розчини, що містять як відновлювач гіпофосфіт натрію NaH_2PO_2 . Розчини з борвмісними відновлювачами є менш поширеними.

Найважливіші переваги нікель-фосфорних покриттів, одержаних хімічним способом, перед гальванічними нікелевими покриттями такі:

- рівномірність товщини покриття на виробах складної конфігурації;
- підвищена мікротвердість покриттів, яка залежить від вмісту фосфору, та додатково збільшується після термообробки при температурі 350–400 °С впродовж 1–1,5 год.
- підвищена зносостійкість, яка хоч і поступається хромовим покриттям, але під час тертя поверхня нікель-фосфорного сплаву менше зношує сталь, ніж хром.

Вибір розчину хімічного нікелювання залежить від природи основи, що обумовлює термічну й хімічну стійкість виробу, бажаної швидкості процесу, стабільності розчину та складу покриття, що утворюється.

Для хімічного нікелювання можуть використовуватись кислі (рН = 4...6) або лужні (рН = 8...10) гіпофосфітні розчини.

Кислі гіпофосфітні розчини (таблиця 4), як правило, характеризуються:

- відносно більшою швидкістю процесу;
- дозволяють отримувати покриття з підвищеним вмістом фосфору (до 15 масових відсотків).

Як правило, значення *pH* кислих гіпофосфітних розчинів в залежності від вихідних компонентів ванни встановлюють й підтримують на необхідному рівні за допомогою луг, аміаку або соди.

Підвищення рН в цих розчинах призводить до:

- майже лінійного зростання швидкості нікелювання при заданій температурі;
- зменшення вмісту фосфору в покриттях;
- зменшення розчинності фосфіту нікелю, що в свою чергу зменшує стабільність електроліту розчину (тобто підвищує вірогідність розкладу) й погіршує якість осадів.

Таблиця 4 – Кислі гіпофосфітні розчини хімічного нікелювання

Склад розчину (г/дм ³) та режим процесу	Концентрації компонентів, г/дм ³				
	№1	№3	№4	№5	№7
Нікелю хлорид $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	–	–	21	30	14
Нікелю сульфат $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	19–23	17	–	–	–
Натрію гіпофосфіт $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	23–30	14	24	10	25
Ліганд та буфер	30–50	–	–	–	–
Стабілізатор	0,002–0,004	–	–	–	0,004
Прискорювач	2–4	–	–	–	–
Змочувальний агент	0,03–0,05	–	–	–	–
Кислота оцтова (80%) CH_3COOH	–	12	–	–	–
Молібдену оксид MoO_3	–	0,009	–	–	–
Янтарна кислота $COOH-CH_2-CH_2-COOH$	–	–	7	–	–
Натрію фторид NaF	–	–	5	–	–
Натрію ацетат CH_3COONa	–	–	–	5	–
Натрію цитрат $Na_3C_6H_5O_7 \cdot nH_2O$	–	–	–	12,6	–
Кислота борфтористоводнева (40%) HBF_4	–	–	–	–	28
Амонію фторид NH_4F	–	–	–	–	4
pH^*	4,3–4,7	5,2–5,5	6,0	4–6	6–6,5
Умови процесу:					
Температура, °C	93–96	93–95	90–100	90–100	90–92

* - Встановлюється за допомогою $NaOH$.

Зменшення рН кислих гіпофосфітних розчинів нікелювання сприяє:

- зменшенню вірогідності випадку основних солей й гідроксиду нікелю;

- більш ефективному використанню буферних домішок;

- при рН < 4 спостерігається значне зменшення швидкості процесу.

Температура – один з суттєвих факторів, що впливає на швидкість процесу хімічного нікелювання та склад покриття. Залежність швидкості нанесення покриття від температури в межах 25–100 °С має експоненціальний характер.

На кінетичні параметри процесу хімічного нікелювання також впливає щільність завантаження (відношення площі поверхні деталей до об'єму розчину). Надмірна щільність завантаження спричиняє занадто швидке зменшення концентрації основних компонентів, що призводить до різкого зменшення швидкості процесу. Для більшості кислих розчинів хімічного нікелювання сприятливою є густина завантаження, що не перевищує 1–3 дм²·дм⁻³. В літературі є дані про можливість експлуатації деяких розчинів при густині завантаження до 10 дм²·дм⁻³.

Хімічне нікелювання в лужних розчинах (таблиця 5) характеризується:

- порівняно меншою швидкістю процесу;

- більшою стабільністю розчинів (завдяки присутності в них сильних лігандів й більш високою розчинністю продуктів реакції (фосфітів) у лужному середовищі); внаслідок цього до лужних гіпофосфітних розчинів можна не додавати стабілізаторів;

- більшою поруватістю й меншою корозійною стійкістю покриття.

Висока стабільність лужних розчинів робить їх більш зручними у використанні.

Значення рН лужних розчинів встановлюється за допомогою розчину аміаку, який одночасно є лігандом й дозволяє за кольором розчинів

нікелевих комплексних сполук зробити висновок про його концентрацію у розчині.

Таблиця 5 – Лужні гіпофосфітні розчини хімічного нікелювання

Склад розчину (г/дм ³) та режим процесу	Розчин			
	№1	№2	№3	№4
Нікелю хлорид $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30	21	23	–
Нікелю сульфат $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	–	–	–	30
Натрію гіпофосфіт $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10	24	10	10
Натрію цитрат $Na_3C_6H_5O_7 \cdot nH_2O$	84	40	35	–
Амонію сульфат $(NH_4)_2SO_4$	–	–	–	30
Амонію хлорид NH_4Cl	50	50	–	–
Натрію тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	–	–	38	–
pH^*	8–10	8,5–9	8–8,5	10
Умови процесу:				
Температура, °С	90	90	90–95	85

* Встановлюється за допомогою NH_4OH .

1.3 Фактори, що впливають на працездатність розчинів

Технологія процесів осадження покриттів хімічним відновленням розробляється головним чином на основі дослідних даних, одержаних при дослідженні впливу на процес різних факторів. Такими факторами є:

- концентрація й природа компонентів (солей металу, відновлювача, буферних сполук, джерела лігандів, стабілізаторів);
- рН робочого розчину;

- природа металу, що підлягає нанесенню покриття;
- температура, тиск, ультразвукові та високочастотні електромагнітні коливання та ін.

Аналіз складу гіпофосфітних розчинів хімічного нікелювання засвідчує, що середньостатистичний вміст нікелевої солі складає $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а вміст гіпофосфіту натрію – $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Збільшення концентрації солі нікелю у кислих розчинах, що містять також натрію гіпофосфіт та натрій оцтовокислий, призводить до повільного зростання швидкості осадження металу, далі швидкість нікелювання проходить через максимум, після чого дещо зменшується. При різній концентрації натрію гіпофосфіту й натрію оцтовокислого значення максимуму відрізняється. Як правило, оптимальною вважається концентрація $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в межах $20\text{--}30 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

У лужних розчинах зміна концентрації нікелевої солі незначно впливає на швидкість відновлення нікелю, але при надмірному її вмісті погіршується зовнішній вигляд покриття.

При заданій концентрації натрію гіпофосфіту швидкість нікелювання проходить через максимум, а потім поступово зменшується на $10\text{--}15 \%$. Якщо молярне співвідношення концентрацій солі нікелю до гіпофосфіту складає $0,5\text{--}0,6$, то при інших рівних умовах швидкість осадження досягає максимуму. В кислих розчинах оптимальна концентрація гіпофосфіту натрію становить близько $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Збільшення її в кислих та лужних розчинах до $30 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ призводить до збільшення втрат внаслідок виносу розчину поверхнею деталей, а також збільшує вірогідність саморозкладу розчину.

Вплив концентрації гіпофосфіту на швидкість процесу в лужних розчинах (при вмісті нікелю хлориду $30 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) демонструють дані, наведені в таблиці 6.

Таблиця 6 – Вплив концентрації натрію гіпофосфіту на швидкість хімічного нікелювання в лужних розчинах

Концентрація натрію гіпофосфіту, г/дм ³	2	4	10	50*
Швидкість утворення покриття, мкм/год.	0,8	1,5	6,1	16,5

* Використання розчинів з більшим вмістом гіпофосфіту не рекомендується внаслідок небезпеки їх розкладу.

Процес хімічного нікелювання в кислих та лужних розчинах призводить до зменшення рН розчину, що спричиняє уповільнення процесу. Для стабілізації рН у розчин вводять буферні добавки, найчастіше натрій оцтовокислий (CH_3COONa), молочну кислоту, натрій малеїновокислий, натрій янтарнокислий, кислоту адіпінову та ін. Введення певної кількості буферних сполук призводить до збільшення швидкості відновлення нікелю в 2–3 рази. Надмірна концентрація буферних сполук внаслідок їх адсорбції на поверхні виробів спричиняє зменшення швидкості нікелювання.

Вміст *натрію оцтовокислого* суттєво впливає на швидкість нікелювання. З ростом його концентрації швидкість осадження покриття спочатку збільшується, а потім, після проходження через максимум, зменшується. Вона впливає також й на зовнішній вигляд покриття: при вмісті у розчині 10 г/дм³ CH_3COONa – вони блискучі; при 20 г/дм³ – смугасті або плямисті; при 30 г/дм³ – темні.

Як *буферні домішки* як правило використовуються солі органічних кислот:

- насичені незаміщені аліфатичні дікарбонові кислоти (наприклад, маленова $COOH-CH_2-COOH$, бурштинова (янтарна) $COOH-CH_2-CH_2-COOH$, глутарова (1,3-пропандікарбонова)

$COOH-(CH_2)_3-COOH$ та адіпінова (1,4-бутандікарбонова)
 $COOH-(CH_2)-COOH$);

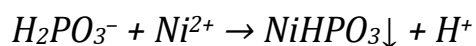
- насичені аліфатичні амінокислоти, наприклад, гліцин (амінооцтова кислота) NH_2-CH_2-COOH .

Концентрація солей гліколевої $CH_2(OH)-COOH$, винної $(CH(OH)COOH)_2$, бурштинової (янтарної) $COOH-(CH_2)_2-COOH$, молочної $CH_3-CH(OH)-COOH$, фталевої (1,2-бензолдікарбонової) $C_6H_4(COOH)_2$, саліцилової (орто-оксibenзойної) $HO-C_6H_4-COOH$ кислот та гліцину (амінооцтової кислоти) H_2N-CH_2-COOH впливає на швидкість процесу, яка обов'язково проходить через максимум.

Одночасне збільшення концентрації буферної добавки (наприклад, натрію оцтовокислого) й гіпофосфіту натрію також призводить до прискорення нікелювання.

Розроблений ряд розчинів, які разом з гіпофосфітом містять сегнетову соль та ефективні стабілізуючі добавки, що дозволяє ще більше підняти коефіцієнт використання гіпофосфіту.

Речовини, що є джерелом лігандів, призначені для створення з іонами нікелю комплексних сполук з метою запобігання утворенню осаду нерозчинного фосфіту нікелю $NiHPO_3$ внаслідок реакції між продуктом окислення гіпофосфіт-іону (фосфіт-іоном $H_2PO_3^-$) та катіоном Ni^{2+} :



При певній концентрації фосфіту нікелю може відбуватись утворення колоїдного осаду, який включається в покриття та спричиняє його шорсткість. Крім того, осад фосфіту нікелю може виконувати роль каталітично активних центрів та призводити до саморозкладу розчину.

В кислих гіпофосфітних розчинах хімічного нікелювання найбільш ефективним джерелом лігандів вважається натрію цитрат, однак внаслідок

стійкості цитратного комплексу нікелю ($K_n = 7,7 \cdot 10^{-6}$) швидкість осадження покриття з таких розчинів незначна.

В лужних гіпофосфітних розчинах хімічного нікелювання як джерело лігандів часто використовується аміак, який зв'язує нікель у доволі стійкі комплексні сполуки ($K_n = 9,31 \cdot 10^{-6} \dots 1,12 \cdot 10^{-8}$):

Саме утворення більш стійких комплексних сполук в лужному середовищі призводить до того, що в лужних розчинах швидкість нікелювання є меншою у порівнянні з кислими.

1.4 Особливості хімічного нікелювання в гіпофосфітних розчинах

1) Відновлення нікелевих сполук відбувається тільки на поверхні металів, здатних бути каталізатором процесу (таблиця 7).

Таблиця 7 – Можливість хімічного нікелювання металів у гіпофосфітних розчинах

Метали	Умови хімічного нікелювання у гіпофосфітних розчинах
Цинк, алюміній	Каталізуються доволіно з одночасним розчиненням
Залізо, нікель, срібло, нейзильбер	Нікелюються доволіно
Мідь, латунь, бронза олов'яниста, бронза фосфориста	Нікелюються з контактом, тобто необхідно короткочасний (30 с.) дотик з цинком, залізом, нікелем або алюмінієм до початку виділення водню або шляхом нанесення тонкого шару електролітичного нікелю
Кадмій, свинець, бронза кремнієво-марганцевиста, бронза свинцевиста	Не нікелюються

2) Підвищена чутливість процесу до домішок, особливо до солей свинцю, кадмію та різноманітних ціанідних сполук.

3) При відновленні нікелю 60 % гіпофосфіту витрачається на відновлення водню і тільки 40 % – на відновлення нікелю.

4) Максимальна швидкість процесу досягається, як правило, при температурі 90–95 °С.

5) Зменшення рН розчинів уповільнює швидкість нікелювання.

6) На швидкість процесу суттєво впливають органічні домішки, їхня природа та концентрація.

7) Концентрація основних компонентів також впливає на швидкість процесу. Так, наприклад, в лужних розчинах швидкість процесу найбільше залежить від концентрації гіпофосфіту, а в кислих – від органічних речовин.

Запитання для самоконтролю:

1. Дайте загальне визначення процесу хімічного відновлення металів на підставі його механізму.

2. Порівняйте можливості використання методу хімічного відновлення металів з імерсійним методом.

3. Переваги та недоліки методу хімічного відновлення металів у порівнянні з електрохімічним (гальванічним) методом.

4. Які компоненти (за призначенням) повинні містити розчини хімічного відновлення металів?

5. Покриття якими металами та сплавами можна одержати методом хімічного відновлення?

6. Які сполуки використовуються як відновники в процесах хімічного відновлення металів?

7. Чому використання буферних сполук є обов'язковим у розчинах хімічного відновлення металів?
8. Яку роль відіграє утворення комплексних сполук в процесах хімічного відновлення металів?
9. Які компоненти розчинів хімічного відновлення металів не є обов'язковими і чому?
10. Які обов'язкові вимоги пред'являють до матеріалу поверхні деталей в процесах хімічного відновлення металів? Назвіть приклади металів, які відповідають таким вимогам.
11. Які методи ініціювання процесу хімічного відновлення металів можуть бути використані у разі такої необхідності?
12. Які стадії (реакції) процесу хімічного відновлення металів є цільовими?
13. Які стадії (реакції) процесу хімічного відновлення металів є побічними?
14. Як змінюється рН в процесі хімічного відновлення металів і чому? Пояснити на підставі механізму процесу.
15. Яка наочна ознака свідчить про те, що відбувається процес хімічного відновлення металів?
16. Від яких факторів залежить ефективність використання відновлювача?
17. Які побічні продукти реакції утворюються внаслідок процесу хімічного відновлення металів?
18. Які побічні продукти реакції накопичуються у розчині хімічного відновлення металів?
19. Чому неможливо здійснити хімічне відновлення, наприклад, нікелю з гіпофосфітного розчину на основу зі свинцю? Як вирішити подібну проблему?

20. Внаслідок яких реакцій може відбуватися сумісне осадження з металом неметалевих компонентів?
21. Які переваги та недоліки мають хімічні процеси одержання нікель-фосфорних покриттів у порівнянні з електрохімічними?
22. Які переваги мають зносостійкі нікель-фосфорні покриття у порівнянні з електролітичними хромовими покриттями?
23. Яка додаткова обробка дозволяє збільшити мікротвердість нікель-фосфорних покриттів?
24. В чому полягають переваги кислих гіпофосфітних розчинів хімічного нікелювання порівняно з лужними?
25. В чому полягають переваги лужних гіпофосфітних розчинів хімічного нікелювання порівняно з кислими?
26. Як значення рН гіпофосфітних розчинів хімічного нікелювання позначається на показниках процесу та властивостях покриття?
27. Як впливає температура на швидкість хімічного нікелювання з гіпофосфітних розчинів?
28. Що таке густина завантаження і яку роль вона відіграє у процесах хімічного нікелювання?
29. Як надмірна концентрація основних компонентів може позначитися на процесі хімічного нікелювання та властивостях одержаних при цьому покриттів?
30. Які метали не є каталітично активними в процесах хімічного нікелювання з гіпофосфітних розчинів? Яким чином можна здійснити відповідний процес на поверхні цих металів?
31. Яка ефективність використання основних компонентів гіпофосфітних розчинів хімічного нікелювання? Яким чином її можна підвищити?

2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Завдання на проведення експерименту

- 1) Підготувати необхідне обладнання для проведення експерименту.
- 2) Підготувати зразки (сталеві та/або мідні) для нанесення покриття.
- 3) Приготувати розчини хімічного нікелювання та здійснити осадження покриттів згідно зі своїм варіантом завдання.
- 4) Визначити товщину покриття та швидкість його осадження для кожного зразка. Оцінити зовнішній вигляд одержаних покриттів, зчеплення покриття з основою.
- 5) Вихідні дані представити у звіті у вигляді таблиці 8.
- 6) Результати експериментів й розрахунків звести до таблиці 9.
- 7) За результатами роботи зробити власні висновки.

Таблиця 8 – Завдання на проведення експерименту

№	Склад розчину, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Тривалість осадження покриття τ , хв.	Примітки
1				
2				

Таблиця 9 – Результати експериментів й розрахунків

№	$S, \text{дм}^2$	$m_0, \text{г}$	$m_1, \text{г}$	$\Delta m, \text{г}$	$\delta, \text{мкм}$	$V_{oc}, \text{мкм/хв.}$	Примітки*
1							
2							
3							

* - В примітках описати зовнішній вигляд одержаних покриттів.

2.2 Варіанти завдань

Варіант 1

Осадити нікелеве покриття послідовно на трьох зразках з одного (вказаного викладачем) розчину.

Перший зразок нікелювати з свіжоприготовленого розчину, другий – з того ж розчину без попереднього корегування. третій – з того ж розчину після корегування (додавання солі нікелю та відновлювача пропорційно їх витраті на осадження покриття на першому та другому зразках).

При розрахунку кількості гіпофосфіту натрію, що повинен бути добавлений у розчин, враховувати, що тільки 40 % NaH_2PO_2 витрачається на відновлення нікелю, а 60 % – на відновлення водню.

Варіант 2

Осадити нікелеві покриття з використанням двох різних розчинів (одного кислого та одного лужного).

У кожному з розчинів послідовно обробляти по два зразки без корегування розчину.

Варіант 3

Осадити нікелеві покриття з використанням двох порцій розчину хімічного нікелювання однакового складу (кислого або лужного), але при різних температурах.

У першому розчині здійснювати нікелювання при рекомендованій температурі, у другому – при температурі, нижчій від рекомендованої на 10–15 °С.

У кожному з розчинів послідовно нікелювати по два зразки без корегування розчину.

Варіант 4

Осадити нікелеві покриття з використанням двох порцій розчину хімічного нікелювання однакового складу, але при різному значенні pH .

У першому розчині встановити pH близько нижньої рекомендованої межі, у другому – близько верхньої рекомендованої межі.

У кожному з розчинів послідовно нікелювати по два зразки з контролем (корегуванням) за значенням pH .

Варіант 5

Осадити нікелеві покриття з використанням двох порцій розчину хімічного нікелювання однакового складу, але при різному вмісті солі нікелю.

У першому розчині встановити вміст солі нікелю близько нижньої рекомендованої межі, у другому – близько верхньої рекомендованої межі.

У кожному з розчинів послідовно нікелювати по два зразки з корегування розчину тільки за вмістом солі нікелю.

Варіант 6

Осадити нікелеві покриття з використанням двох порцій розчину хімічного нікелювання однакового складу, але при різному вмісті NaH_2PO_2 .

У першому розчині здійснювати нікелювання при вмісті NaH_2PO_2 близько нижньої рекомендованої межі, у другому – близько верхньої рекомендованої межі.

У кожному з розчинів послідовно нікелювати по два зразки з корегування розчину тільки за вмістом NaH_2PO_2 . При розрахунку кількості NaH_2PO_2 , що повинен бути добавлений у розчин, враховувати, що тільки 40 % NaH_2PO_2 витрачається на відновлення нікелю, а 60 % – на відновлення водню.

2.3 Методика проведення експерименту

1) Приготування розчину:

- розрахувати кількість необхідних компонентів для приготування розчину заданого складу (з таблиці 4 або таблиці 5);
- перевірити у викладача розрахунки і запропонувати порядок приготування;
- зважити всі необхідні компоненти на лабораторних вагах;
- нагріти воду до 55–60 °С;
- розчинити компоненти розчину в затвердженому порядку;
- відфільтрувати розчин від механічних забруднень через фільтрувальний папір;
- нагріти розчин до 90–95 °С.

2) Підготовка сталевих та/або мідних зразків:

- одержати у викладача або інженера 3 зразки, на які необхідно нанести покриття;
- визначити площу поверхні зразків, що підлягають хімічному нікелюванню (вона повинна бути такою, щоб щільність завантаження деталей у розчин не перевищувала $0,5\text{--}1 \text{ дм}^2 \cdot \text{дм}^{-3}$);
- за допомогою шліфувального паперу здійснити механічне шліфування зразка;
- знежирити поверхню зразка з використанням наявного засобу;
- промити водою;
- здійснити хімічне полірування або травлення поверхні зразка;
- промити водою та висушити фільтрувальним папером;
- зважити зразок на аналітичних вагах;
- активувати поверхню зразка впродовж кількох секунд у розчині хлоридної кислоти концентрацією $50\text{--}100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- промити поверхню зразка швидко й ретельно спочатку у проточній, а потім у дистильованій воді.

3) Хімічне нікелювання:

- переконатись, що температура розчину відповідає робочій температурі процесу;
- завантажити зразок у розчин хімічного нікелювання на заданий час (не менше 20 хв.);
- після нанесення покриття зразок промити, висушити та зважити на аналітичних вагах;
- у разі отримання неякісного покриття визначити причину браку (й обговорити з викладачем), зняти неякісне покриття і здійснити повторне осадження нікелевого покриття.

4) Визначення товщини та розрахунок швидкості осадження покриття:

- товщина нікелевого покриття визначається за формулою:

$$\delta = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \rho} \cdot 100,$$

де δ – товщина покриття, мкм;

m_1 – маса зразка після нанесення покриття, г;

m_0 – маса зразка до нанесення покриття, г;

S – площа поверхні зразка, дм²;

ρ – густина (питома вага) покриття, $\rho = 7,95\text{--}8,05$ кг·дм⁻³.

- швидкість осадження нікелевого покриття визначається за формулою:

$$V_{oc} = \frac{\delta}{\tau},$$

де V_{oc} – швидкість осадження покриття, мкм·хв.⁻¹;

τ – тривалість процесу хімічного нікелювання, хв.

5) Повторити виконання п.2–4 для наступних зразків.

2.4 Оформлення роботи

В оформлення роботи необхідно включити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) завдання на проведення експерименту (у вигляді таблиці 8);
- 5) методику проведення експерименту з описом обраної технології підготовки поверхні;
- 6) розрахункові формули;
- 7) безпосередньо розрахунки та їх результати (у вигляді таблиці 9);
- 8) висновок (аналіз одержаних результатів).

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТЗВО-ХПІ-3.01-2018 «Текстові документи у сфері навчального процесу. Загальні вимоги до виконання».

Список літератури

1. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / За ред. Б. І. Байрачного.– Харків: НТУ «ХП», 2006.
2. Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие / В. И. Мамаев.– Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ».– 2013.– 208 с.
3. Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. В. Н. Кудрявцева.– М.– РХТУ им. Д. И. Менделеева.– 2014.– 192 с.
4. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника. Справочник. М.: Металлургия.– 1987.
5. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / под ред. П. М. Вячеславова.– Л.: Машиностроение.– 1985.
6. Петрова Т.П. Химические покрытия / Соросовский образовательный журнал, Т.6, № 11, 2000.– с. 57–62.

