

Д-р Р. ТАРОЗАЙТЕ, д-р О. ГИЛЕНЕ

Литва, г. Вильнюс, Институт химии
E-mail: rimata@ktl.mii.lt

Дата поступления в редакцию
24.05 2002 г.

Оппонент М. Г. ВЕТЧИКИНА
(СКБ "Молния", г. Одесса)

РЕГЕНЕРИРУЕМЫЙ ЦИТРАТНЫЙ РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Слабокислый цитратный раствор химического никелирования содержит ускоряющую и стабилизирующую добавки, отличается достаточно высокой скоростью осаждения покрытий.

Хотя никелевые покрытия, осаждаемые химическим путем при использовании гипофосфита, уже давно нашли широкое применение в приборостроительной, электронной и других отраслях промышленности, исследование их осаждения продолжается.

Ni—P-покрытия имеют ряд преимуществ перед электрохимическим никелем в силу таких свойств как микротвердость, стойкость к износу и коррозии. Эти свойства зависят от состава, pH и температуры раствора, т. е. от условий осаждения покрытий [1], т. к. при этом в них меняется содержание фосфора, добавок и примесей.

Наиболее широко на практике применяют кислотные растворы химического никелирования. Они более стабильны, им свойственно высокое содержание фосфора (6—12 мас. %). Покрытия, содержащие низкое количество фосфора, могут быть определены как твердый раствор микрокристаллитов 5—10 нм *fcc*-фазы, тогда как покрытия с высоким содержанием фосфора являются аморфными. Микротвердость и коррозионная стойкость покрытий увеличиваются после их термической обработки. При этом происходят фазовые превращения с образованием Ni₃P *bcc*- и Ni *fcc*-фаз [2, 3]. Процесс кристаллизации аморфного Ni—P-раствора до конечных фаз включает промежуточные стадии.

Ni—P-покрытия отличаются малопористостью. Исследование влияния микроструктуры стальной основы на количество пор в покрытии показало, что пористость покрытий увеличивается с увеличением содержания углерода в стальном сплаве [4].

В последнее время немало внимания уделяется получению покрытий определенного стабильного состава и свойств с применением длительного использования корректируемых растворов [5]. Проведено математическое моделирование процесса, на основе которого могут быть созданы системы управления качеством химического никелирования при длительном использовании растворов [6].

Состав раствора химического никелирования имеет важное значение не только для получения опреде-

ленного свойства покрытий, но и для решения экологических проблем. Длительное использование растворов позволяет не только экономить реактивы, но и значительно снизить выбросы в окружающую среду. Длительность использования, как правило, зависит от стабильности никелевых комплексов. Применение лигандов, образующих слабые комплексы с никелем, например ацетата, позволяет лишь краткосрочно использовать растворы. Только часть никеля используется для осаждения покрытий из таких растворов, а основная часть попадает в стоки. Лиганды, образующие стабильные комплексы с никелем, например цитрат, аминокислотная кислота (глицин), обеспечивают корректируемость растворов и долговременное их использование [7, 8]. Однако присутствие лигандов в растворах химического никелирования препятствует удалению металлов из отработанных растворов, особенно в виде их нерастворимых гидроксидов, которые широко применяют для обезвреживания гальваносток.

Возможность удалять металлы из их комплексов при обезвреживании растворов зависит не только от стабильности комплексного соединения, но и от природы лиганда [9]. Поэтому при использовании цитрата в качестве лиганда для Ni(II) появляется возможность обезвредить отработанные растворы химического никелирования при помощи гидроксидов и избытка Fe(III) или регенерировать их в случае применения избытка Ni(II) как осадителя.

Основным недостатком цитратных растворов химического никелирования является малая скорость осаждения покрытий. Данная работа проводилась с целью создания регенерируемого раствора химического никелирования, обеспечивающего достаточно высокую скорость осаждения покрытий. Покрытия, обладающие определенными свойствами, были получены путем подбора концентраций основных компонентов раствора и введением добавок.

Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации цитрата выше 0,1 моль/л светопоглощение больше не меняется. Это показывает, что в слабокислой среде при образовании цитратного комплекса для 0,1 моля никеля необходимо 0,1 моля цитрата. Однако скорость осаждения никелевого покрытия с помощью гипофосфита в таком растворе недостаточно высокая. С целью ее увеличения были испытаны добавки борной кислоты и ряда органичес-

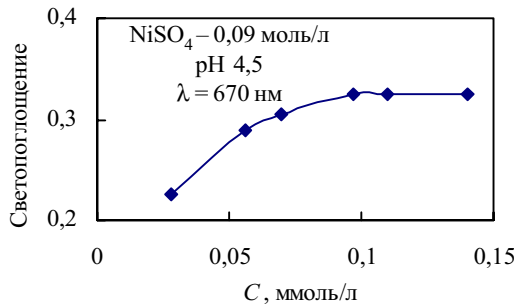


Рис. 1. Изменение светопоглощения с увеличением концентрации цитрата (С) при образовании Ni(II)-цитратного комплекса

ких кислот: малоновой, янтарной, яблочной и адипиновой. Добавление оптимального количества ускорителя увеличивает скорость осаждения никелевых покрытий на 15 — 20%. Для стабилизации раствора никелирования, т. е. для предупреждения образования никелевых частиц в объеме раствора, были выбраны ионы Cu(II) (0,2 — 0,5 ммоль/л, в зависимости от pH раствора). Медь не является катализатором осаждения гипофосфита, и ионы Cu(II) не могут быть им восстановлены, однако медь осаждается на активные центры никеля по реакции обмена и обеспечивает надежную стабильность раствора никелирования, а также селективность осаждения никеля в случае нанесения покрытия на основу из смешанных материалов [10, 11].

Скорость осаждения никеля из цитратного раствора увеличивается с увеличением pH, как и при никелировании из других растворов (рис. 2, кривые 1, 2). При pH ≥ 6 наблюдается некоторая нестабильность раствора, поэтому предложенный раствор рекомендуется для никелирования в слабокислой среде.

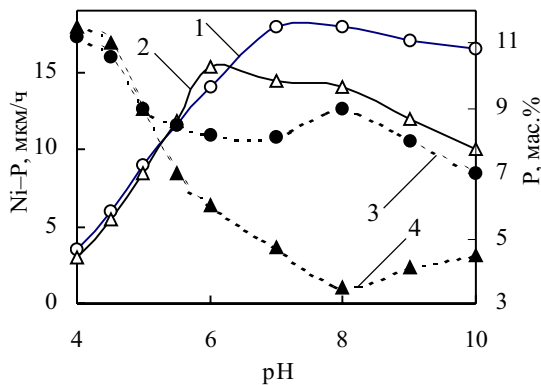
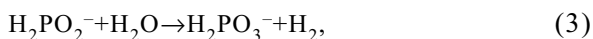
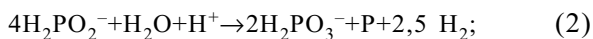


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения Ni—P-покрытий при 85°C (1, 2) и содержания в них фосфора (3, 4) от pH цитратного (1, 3) и глицинового (2, 4) растворов

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



а при pH > 5 на осаждение 1 моля фосфора расходуются 2 моля гипофосфита [12]. Как показано на рис. 2, включение фосфора в покрытия, осажденные из цитратного и глицинового растворов в слабокислой среде (pH 4 — 5), приблизительно одинаковое и равняется 10 — 11%. С повышением pH глицинового раствора наблюдается резкое снижение содержания фосфора в покрытии, в то время как при осаждении никеля из цитратного раствора количество фосфора в покрытии меньше зависит от pH (рис. 2, кривые 3, 4). Наблюдаемая разница связана с различными буферными свойствами растворов и может меняться при изменении концентраций Ni(II) и лиганда. С уменьшением буферной емкости растворов никелирования меняется соотношение скоростей реакций (1) — (3) — скорость реакции восстановления Ni(II) (1) увеличивается, а реакции диспропорционирования гипофосфита с образованием фосфора (2) — уменьшается.

Количество Cu, включенного в покрытия, колеблется в пределах 1—2 мас.% в зависимости от pH раствора и концентрации Cu(II) ионов. Осаждение меди на активных центрах имеет не только стабилизирующее, но и микровыравнивающее, блескообразующее действие. Как и в глициновом растворе никелирования [10], присутствие Cu(II) в цитратном растворе уменьшает так называемый “неполезный расход” гипофосфита в реакции (3). Об этом свидетельствуют данные таблицы, полученные при восстановлении до 10% начального Ni(II) из растворов с различными pH. Повышение концентрации Cu(II) с увеличением pH раствора обеспечивает его стабильность и уменьшает расход гипофосфита в реакции (3).

Расход гипофосфита при осаждении никелевых покрытий из 50 мл раствора

pH	[Cu ²⁺], ммоль/л	Содержание, мас. %		Израсходовано NaH ₂ PO ₂ , ммоль, на осаждение					
		P	Cu	всего	Ni	P	Cu	в реакции (3)	в реакции (3) на 1 г Ni—P
4	—	10,1	—	1,5	0,8	0,34	—	0,36	14
4	0,2	11,2	1,5	1	0,56	0,27	0,008	0,16	9
4,5	—	10,9	—	0,95	0,44	0,21	—	0,3	20
4,5	0,2	10,6	1,1	1,15	0,66	0,3	0,008	0,18	8
5	0,2	9,7	1,3	1,25	0,68	0,28	0,009	0,27	12
5	0,4	8,9	1,6	1,4	0,84	0,32	0,014	0,23	8
6	0,2	7,2	0,6	1,9	0,88	0,13	0,005	0,88	32
6	0,4	8,3	1,5	1,25	0,78	0,13	0,012	0,33	13
7	0,4	8,1	1,7	1,25	0,65	0,11	0,011	0,48	23
8	0,4	9,4	1,1	0,95	0,65	0,13	0,007	0,16	8
10	0,4	7	1,2	1,15	0,44	0,06	0,005	0,64	45

На рис. 3 приведены данные длительного использования слабкислого цитратного раствора при его постоянном корректировании после восстановления в каждом опыте не более чем 10% Ni(II), т. е. после осаждения около 0,4 г Ni—P из 1 л раствора. Усредненные данные показывают некоторое снижение скорости осаждения покрытий (кривая 1). Это может быть связано с изменением буферных свойств раствора из-за накопления в нем фосфита (кривая 2), а также и цитрата (при осаждении 1 г Ni—P в раствор

вводилось 0,5 г цитрата натрия). При корректировании растворов вместе с фосфитом в растворе накапливаются и сульфаты, вводимые вместе с Ni(II). Накопление сульфата в растворе никелирования (кривая 3) происходит медленнее, чем фосфита (при накоплении 1 моля фосфита в раствор дополнительно вводится около 0,3 моля сульфата). Такой раствор остается стабильным, и скорость осаждения покрытий в нем мало меняется. Однако с увеличением концентраций сульфата и фосфита увеличивается вязкость раствора и ухудшаются свойства покрытий.

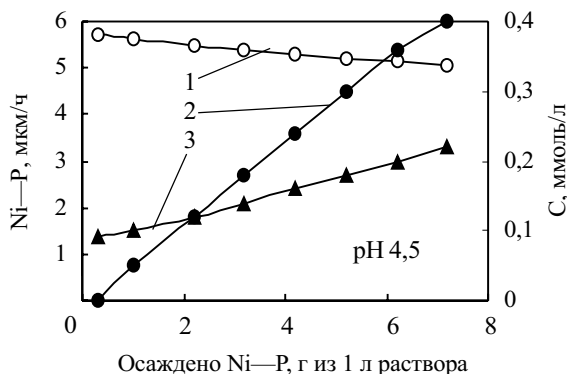


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения покрытий (1) и накопления в растворе фосфита (2) и сульфата (3) от количества осажденного никеля при корректировании раствора после осаждения каждых 0,3—0,4 г Ni—P из 1 л

Нами установлено, что при добавлении 1 моля фосфита в свежий раствор никелирования наводороживание покрытий увеличивается в 7—8 раз, а при присутствии в растворе еще и 0,35 моль/л сульфата — более чем в 10 раз. Число пор и внутренние напряжения никеля увеличиваются в 3—5 раз [13].

Таким образом, с целью осаждения Ni—P-покрытий со стабильными свойствами рекомендуется часть раствора заменить свежим при накоплении не более 0,4 моль/л фосфита, а использованный — регенерировать. Такое периодическое обновление позволяет избежать роста концентраций фосфита и сульфата в растворе.

Удаление никеля из цитратных или глициновых комплексов в виде его гидроксидов, которые широко применяют для обезвреживания гальваностокков, практически невозможно ввиду их высокой устойчивости. Однако присутствие избытка ионов металла значительно меняет поведение этих лигандов. В щелочной среде (см. рис. 4, а, б) с увеличением концентрации металла в цитратных растворах осаждается как никель, так и цитрат, в то время как увеличение концентрации металла в глициновом растворе лишь незначительно снижает концентрацию никеля и лиганда. Такое свойство цитрата позволяет удалить его из растворов путем осаждения вместе с Ni(II). В случае применения Ni(II) в качестве осадителя образовавшееся комплексное никель-цитратное соединение можно повторно использовать для составления раствора химического никелирования или для его последующей регенерации.

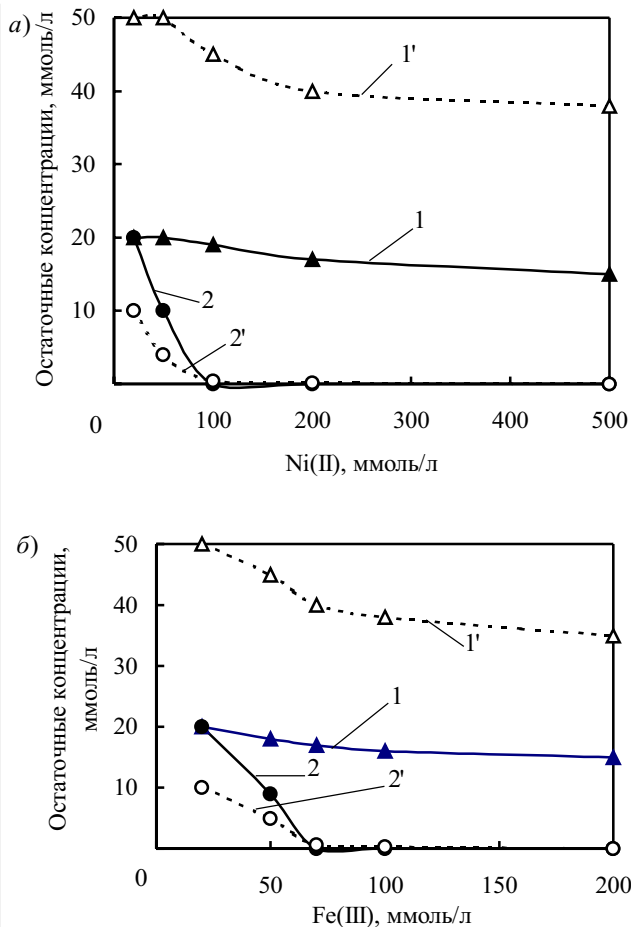


Рис. 4. Влияние концентрации Ni(II) (а) при pH=12 и Fe(III) (б) при pH=8 на осаждение Ni(II) (1, 2) и лиганда (1', 2') в глициновом (1, 1') и в цитратном (2, 2') растворах. Начальные концентрации, ммоль/л: Ni(II) — 20, глицина — 50, цитрата — 20

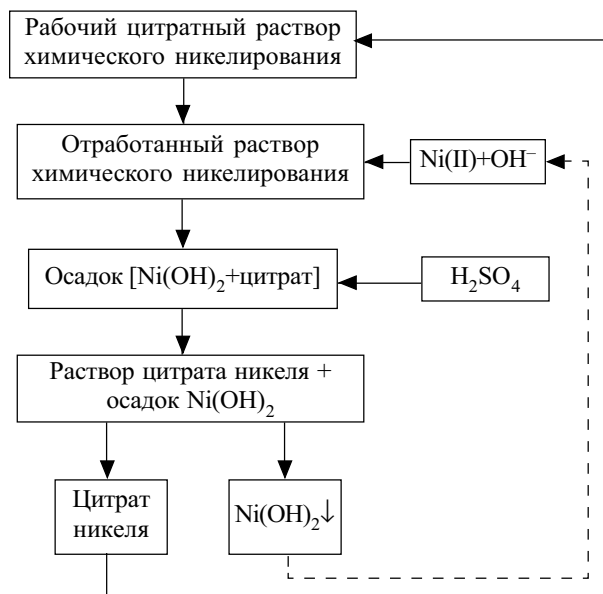


Рис. 5. Схема регенерации отработанного цитратного раствора химического никелирования

Регенерацию отработанных цитратных растворов химического никелирования проводили (рис. 5) путем добавления избытка раствора сульфата никеля и раствора щелочи до pH 11—12. После отделения осадка путем фильтрования определяли остаточные концентрации ионов никеля и цитрата в фильтрате. Полученный осадок никель-цитратного комплекса обрабатывали разбавленной H_2SO_4 . При этом образовавшийся раствор цитрата никеля отделяли от нерастворимого $Ni(OH)_2$ путем фильтрования. Раствор цитрата никеля использовали для составления свежей порции раствора химического никелирования, а осадок $Ni(OH)_2$ — для корректирования рабочего раствора или для регенерации отработанного раствора.

Регенерированный таким образом раствор своими свойствами ничем не отличается от свежеприготовленного раствора. Необходимо отметить, что вместе с цитратом соосаждаются и ускоряющие добавки, т. е. они регенерируются или обезвреживаются вместе с цитратом.

При обезвреживании отработанных растворов химического никелирования в качестве осадителя цитрата можно использовать избыток ионов $Fe(III)$.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Lo P. H., Tsai W.-T., Lee J.-T., Hung M.-P. Role of the phosphorus in the electrochemical behaviour of electroless Ni—P alloys in 3,5% NaCl solutions // *Surface and Coatings Technology*.— 1994.— Vol. 67, N 1—2.— P. 27—34.
2. Hur K.-H., Jeong J.-H., Lee D. N. Microstructure and crystallization of electroless Ni—P deposits // *J. Material Science*.— 1990.— Vol. 25, N 5.— P. 2573—2584.
3. Balaraju J. N., Seshadri S. K. Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings // *Metal Finishing*.— 1999.— Vol. 97, N 7.— P. 8—10.

4. 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, N 10.— P. 56—60.

5. Iacovangelo C. D. Continuous in-situ regeneration of electroless nickel baths during powder plating // *Ibid.*— 1995.— Vol. 82, N 9.— P. 77—82.

6. Соцкая Н. В., Аристов И. В., Гончарова Л. Г., Кравченко Г. А. Математическое моделирование химического осаждения никеля гипофосфитом натрия // *Журнал прикладной химии*.— 1997.— Т. 70, вып. 3.— С. 427—429.

7. Гянугене И., Лянкайтене Ю., Тарозайте Р. Осаждение пластичных никелевых покрытий с регенерацией раствора // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*.— 1992.— № 2.— С. 59—60.

8. Гилене О., Чяпенене Д. Осаждение никель-фосфорных покрытий из растворов химического никелирования // *Защита металлов*.— 1988.— Т. 24.— С. 845—849.

9. Gylienié O., Šalkauskas M., Juškešas R. The use of organic acids as precipitants for metal recovery from galvanic solutions // *J. Chemical Technology and Biotechnology*.— 1997.— Vol. 70, N 1.— P. 111—115.

10. Тарозайте Р. К., Лунацкас А. М. Влияние $Cu(II)$ при осаждении Ni гипофосфитом // *Тр. АН ЛитССР. Серия Б*.— 1986.— Т. 4.— С. 3—8.

11. 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.

12. Юсис З. З., Ляуконис Ю. Ю. Стехиометрия реакции образования фосфора при восстановлении никеля (II) гипофосфитом // *Журнал неорганической химии*.— 1989.— Т. 34, вып. 2.— С. 337—341.

13. Tarozaitė R. Genutienė I., Lenkaitienė J. Influence of phosphite and sulphate ions on nickel coating deposition by hypophosphite // *Abstracts 2nd National Lithuanian Conference "Chemistry 95"*.— 1995.— Vilnius.— P. 35—36.

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

➤ Модернизация установки фотонного отжига полупроводниковых пластин "Оникс". Г. В. Савицкий, А. Ю. Бончик, И. И. Ижнин, С. Г. Кияк, И. А. Могиляк, И. П. Тростянский (Украина, г. Львов)

➤ Высококачественные вещества для микроэлектроники. В. М. Ажажа, Г. П. Ковтун, И. М. Неклюдов (Украина, г. Харьков)

➤ Кристаллизация полых кремниевых призм методом Степанова для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Б. П. Масенко (Украина, г. Херсон)

➤ Анизотропный термоэлемент в режиме генерации электроэнергии. А. А. Ащеулов, В. Г. Охрем, Е. А. Охрем (Украина, г. Черновицы)

➤ Использование низкоразмерных гетероструктур соединений A^3B^5 в датчиках давления. И. Е. Марончук, А. Д. Кучерук, С. Ю. Ерохин, И. В. Чорный (Украина, г. Херсон)

➤ Охлаждение перспективных винчестеров с применением тепловых труб. Ю. Е. Николаенко, В. Ю. Кравец, В. А. Стрюченко, С. А. Белоконенко (Украина, г. Киев)

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции