

Kąpiel do niklowania

Przedmiotem wynalazku jest kwaśna kąpiel do elektrochemicznego osadzania powłok niklu zawierająca dodatek cieczy jonowych o budowie: kation związek typu chelatującego oraz anion będący grupą wodorosiarczanową (VI) lub siarczanową (VI).

Otrzymywanie powłok niklowych jest obecnie jedną z ważniejszych i często wykorzystywanych powłok galwanicznych. Na ten proces zużywa się znaczną część wydobywanego niklu. Powszechność tych powłok jest związana z dobrymi ich właściwościami fizykochemicznymi. Powłoka taka charakteryzuje się odpornością na warunki atmosferyczne, dobrymi właściwościami mechanicznymi, m.in. twardością oraz estetycznym wyglądem. Powłoki niklu są używane jako warstwy ochronne przed korozją (ale w stosunku do stali i żeliwa są to powłoki katodowe a więc powłoka nie może zawierać porów i spękań), powłoki dekoracyjne oraz techniczne - utwardzające miękkie metale i stopy. Istnieje kilka typów stosowanych technicznie kąpielei kwaśnych, z których najważniejsze są [m.in. Schlesinger M., Paunovic M.: Modern Electroplating. John Wiley & Sons 2010, Praca zbiorowa „Poradnik galwanotechnika” WNT, Warszawa 2002, Nickel Plating Handbook”

Nickel Institute Brussels, Belgium 2014
https://www.nickel institute.org/~//media/Files/TechnicalLiterature/NPH_141015.ashx]

- kąpiele typu Wattsa
- kąpiele chlorkowe,
- kąpiele fluoroboranowe,
- kąpiele amidosulfonowe.

Kąpiel typu Wattsa

W skład tej kąpielei wchodzi: siarczan (VI) niklu (II), chlorek niklu (II), kwas borowy, niekiedy stosowany jest także chlorek sodu lub potasu. Jest najczęściej stosowaną kąpielą do uzyskiwania powłok niklowych. Najczęściej stosowane parametry oraz składy kąpielei tego typu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Kąpiel typu Wattsa

Skład kąpielei:	
siarczan(VI) niklu(II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150-350g/dm ³
chlorek niklu(II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20-60g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	20-40g/dm ³

<i>Parametry pracy kąpeli:</i>	
temperatura kąpeli	35-60°C
pH	3-5
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	1-13

Siarczan(VI) niklu (II) stanowi podstawowe źródło jonów Ni^{2+aq} w procesie elektrolizy. Głównym zadaniem chlorku niklu(II) jest przyspieszanie rozpuszczania anod. Ponadto jest on również źródłem jonów niklu(II). Kwas borowy jest dodawany do kąpeli w celu stabilizacji pH.

Kąpiele chlorkowe

Podstawowym składnikiem w tego typu kąpielach jest chlorek niklu (II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ oraz kwas solny HCl. Chlorek niklu (II) jest źródłem jonów niklu i chloru. Obecność anionów chlorkowych ułatwia rozpuszczanie anod, a także poprawia przewodność kąpeli. Wprowadza się również kwas borowy, który stabilizuje pH. Przykładowy skład oraz warunki pracy kąpeli przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Kąpiel chlorkowa

<i>Skład kąpeli:</i>	
chlorek niklu(II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	300g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	30g/dm ³
kwas solny HCl	w ilości niezbędnej do utrzymania pH
<i>Parametry pracy kąpeli:</i>	
temperatura kąpeli	ok. 55°C
pH	1-4
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	5-10

Kąpiele tego typu charakteryzują się wysoką wydajnością prądową i brakiem pittingu. Elektrolity chlorkowe charakteryzują się jednak wysoką agresywnością.

Kąpiele fluoroborane

Podstawowym składnikiem tej kąpeli jest fluoroboran niklu (II) $Ni(BF_4)_2$. Pozostałe składniki to chlorek niklu (II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dodawany w celu poprawy rozpuszczania anod

niklowych, kwas borowy H_3BO_3 jako stabilizator pH oraz pośrednio kompleksu fluoroboranowego. Podstawowy skład i warunki pracy tej kąpieli przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Kąpiel fluoroboranowa

<i>Skład kąpieli:</i>	
fluoroboran niklu (II) $Ni(BF_4)_2$	300-400 g/dm ³
chlerek niklu(II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	10-15 g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	25- 30 g/dm ³
<i>Parametry pracy kąpieli:</i>	
temperatura kąpieli	30-40 °C
pH	2,8-4,5
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	2-20

Powłoki niklowe nałożone za pomocą tej kąpieli są plastyczne i twarde.

Kąpiele amidosulfonowe (amidosulfonianowe)

Podstawowym składnikiem kąpieli jest amidosulfonian niklu (II) $Ni(SO_2ONH_2)_2$. Pozostałymi składnikami są $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, oraz kwas borowy H_3BO_3 . Najczęstsze zakresy stężeń podstawowych składników przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 3. Kąpiel amidosulfonowa

<i>Skład kąpieli:</i>	
amidosulfonian niklu (II) $Ni(SO_2ONH_2)_2 \cdot 4H_2O$	200-350 g/dm ³ ,
chlerek niklu(II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	5-350 g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	25- 40 g/dm ³
<i>Parametry pracy kąpieli:</i>	
temperatura kąpieli	70 °C
pH	2,5-5
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	do 15

Powłoki te charakteryzują się dużą plastycznością, dużą twardością i małymi naprężeniami wewnętrznymi.

W przypadku każdej z powyższych kąpiei stosowanych jest wiele dodatków wpływających na poprawę właściwości powłoki (np. US 2876177 A *Additives for nickel electroplating baths* Wennemar Strauss, Wolfgang Gundel; US 3305461 A *Nickel electroplating bath with additives* Nobel Fred I, Ostrow Barnet D; US 3953304 A *Electroplating baths for nickel and brightener-leveler compositions therefor* John L. Allan, Kollengode V. Srinivasan, Philip D. Radio, Judit Cestero; *The Interaction of Organic Compounds with the Surface during the Electrodeposition of Nickel* Clayton C. Roth, Henry Leidheiser Jr. *J. Electrochem. Soc.* 1953 100, 12, 553-565). W przypadku kąpiei fluoroboranowej są to dodatki np.: formaliny i sulfonowanego kwasu laurynowego, wody utlenionej, środków zwilżających (powierzchniowoczynnych). W przypadku kąpiei amidosulfonowej takim dodatkiem jest często m.in. sól sodowa kwasu naftalenodwusulfonowego. Jednak najwięcej badań dotyczyło najpopularniejszej kąpiei typu Wattsa.

Ogólnie można wyróżnić m.in. substancje wpływające na:

- zwilżalność - ograniczające powstanie pittingu oraz innych nieciągłości powłok; pitting jest związany z wydzielającym się wodorem w postaci pęcherzyków na katodzie, które trudno odrywają się od jej powierzchni. W takim przypadku nie występuje osadzanie niklu na niewielkiej powierzchni czego skutkiem jest osłabienie odporności korozyjnej. Najczęściej stosuje się substancje powierzchniowo czynne, korygujące napięcie powierzchniowe na granicy faz.
- ograniczenie naprężeń – w większości przypadków otrzymane powłoki szczególnie o wysokim stopniu połysku wykazują znaczne naprężenia własne, czego skutkiem są pęknięcia powłoki, niska przyczepność oraz plastyczność powłok, czego skutkiem jest również niska odporność korozyjna.
- dodatki kompleksotwórcze wiążą słabo dysocjujące szkodliwe jony innych metali tworząc z nimi związki kompleksowe, które następnie mogą ulegać straceniu i są usuwane z kąpiei.
- blaskotwórcze – nadają i zwiększają połysk gdyż zwiększają drobnokrystaliczność i wyrównują mikro nierówności powierzchni. Najczęściej dzielone są je na dwie grupy: dodatki pierwszego oraz drugiego rodzaju. Bardzo szybki rozwój procesów niklowania z półpołyskiem oraz połyskiem i spora liczba przebadanych związków stosowanych jako dodatki blaskotwórcze spowodowała, że zaczęto je klasyfikować. Najpopularniejszym dodatkiem I rodzaju jest sacharyna a dodatkiem II rodzaju jest 2-butyn-1,4-diol. Jako wyblyszczacze II rodzaju stosowane są również:

kumaryna i jej pochodne, alkenylenodiole, sole kwasów alkinylenosulfonowych, jony amonowe, amidy, pochodne tiomocznika, czwartorzędowe sole jedno i dwupirydyniowe, a także czwartorzędowe sole amoniowe [m.in. A. Ciszewski, S. Posłuszny, G. Milczarek, M. Baraniak; *Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts type electrolyte* Surface and Coatings Technology 183 (2004) 127-133].

- wyblyszczacze II rodzaju silnie inhibują proces wydzielania niklu na katodzie i powodują znaczny wzrost polaryzacji katodowej. Związki z tej grupy nie mogą jednak być stosowane bez dodatków pierwszego rodzaju, gdyż powodują powstawanie dużych naprężeń oraz kruchość powłok. Dodatki te stosuje się najczęściej w bardzo małym stężeniu. Podwyższanie stężenia dodatków drugiego rodzaju w kąpeli może doprowadzić do pogorszenia jakości otrzymanej powłoki. Utrudniona jest bowiem wtedy redukcja jonów niklu(II), wzrasta natomiast szybkość konkurencyjnej reakcji - redukcji jonów wodorowych. Prowadzi to do intensyfikacji procesu powstawania wodorotlenku niklu(II) w warstwie przykatodowej i w rezultacie osadzone powłoki niklowe stają się matowe, ciemnoszare, a nawet czarne.

Od wielu już lat uwagę badaczy i technologów skupia grupa soli organicznych zwana cieczami jonowymi. Są to sole zbudowane z organicznego kationu najczęściej tetraalkiloamoniowego, 1,3-dialkylimidazoliowego, 1-alkilopirydyniowego, tetraalkilofosfoniowego, lub trialkilosulfoniowego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. Przekłada się to na nieograniczoną wręcz ilość możliwych ich kombinacji. Na uwagę zwraca fakt możliwości zmiany ich właściwości poprzez odpowiedni dobór struktury kationu oraz charakteru anionu. Skutkiem tego są specyficzne właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne co pozwala odróżnić je od innych grup związków. Wśród wielu zastosowań możliwe jest ich wykorzystanie w elektrochemii m.in. jako elektrolity i ich składniki oraz jako dodatki do mas elektroaktywnych [Hagiwara R, Lee J. S., *Ionic liquids for electrochemical devices*, *Electrochemistry*, 75, 2007, Lota G., Baraniak M., Wasiński K., Jankowska E., *Use of the HSO₄⁻ groups-containing ionic liquids in lead-acid cells*, *Przemysł Chemiczny*, 92, 2013,].

Należy podkreślić, że obecnie w komercyjnie dostępnych kąpielach dodatki wyblyszczające podawane są w postaci symboli, a skład ich jest elementem know-how firmy.

Kąpiele do niklowania z dodatkiem EDTA są rzadko spotykane. Istnieją dane patentowe dotyczące niklowania w środowisku kwaśnym z dodatkiem EDTA i substancji proszkowej w celu uzyskania satyny. Przykładowo US 3356467 A *Article coated with a coelectrodeposit of nickel and plastic particles, an overlaythereon, and method of making said article* Brown Henry, Thaddeus W Tomaszewski (Tabela 5).

Tabela 5. Skład kąpieli do niklowania wg patentu US 3356467 A

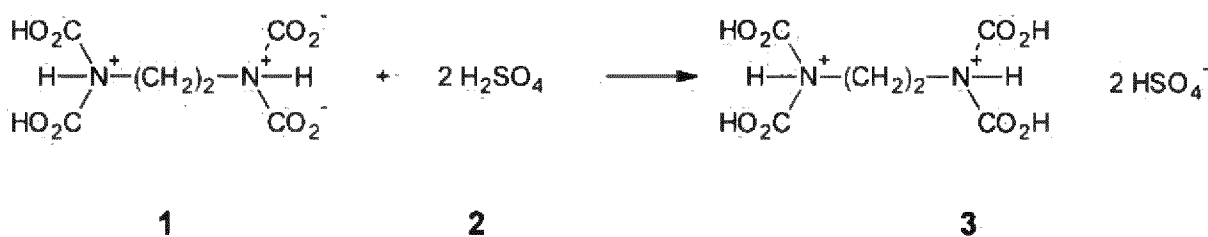
<i>Skład kąpieli:</i>	
siarczan(VI) niklu(II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50-250 g/dm ³
chlerek niklu(II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50-200 g/dm ³
kwas borowy H_3BO_3	40 g/dm ³
<i>Parametry pracy kąpieli:</i>	
Temperatura kąpieli	ok. 49-71 °C (oryg. 120-160F)
pH	2,5-5,0
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	4,3-5,4 A/dm ² (oryg. 40-50 A/sq fi)

Pozostałe składniki obejmowały: EDTA w ilości 0-30 g/dm³, proszek satynujący (nylon fine powder) 1-200 g/dm³, oraz dodatki p-Toluenosulfoamid, benzenosulfoamid o-benzylsulfoamid 0-2 g/dm³, kwas allylosulfonowy 0-4 g/dm³, 8 metoxy kumaryna 0-0,5 g/dm³.

EDTA stosuje się ponadto w kąpielach alkalicznych do niklowania, które jednak nie znalazły zastosowania praktycznego (np. US 3718549 A *Alkaline nickel plating solutions* Du Rose A, Stern R). Dodatkowo związek ten stosuje się niekiedy w kąpielach do bezprądowego osadzania niklu (WO 2014015063 A2 *Electroless nickel coatings and compositions and methods for forming the coatings* Matthew Joseph WOJCIK, Ambrose SCHAFFER, Jean M. LAPLANTE). Należy jednak podkreślić, że występuje tutaj sól sodowa kwasu wersenowego (EDTA), która nie jest protonową częścią cieczy jonowej jak zastosowana w omawianym przypadku.

Kwas etylentodiaminotetraoctowy posiada w swej cząsteczce centrów aktywnych 2 zasadowe (związane z występowaniem grup aminowych), oraz 4 kwasowe związane (z występowaniem

grup karboksylowych). Stałe dysocjacji (pKa) dla poszczególnych grup wynoszą odpowiednio : dla grup karboksylowych 0; 1,5; 2,0; 2,69 oraz dla grup aminowych 6,13 oraz 10,37. Oznacza to, że w środowisku obojętnym kwas EDTA występuje w formie zwitterionowej (jonu obojnaczego) z ładunkiem dodatnim na atomach azotu oraz ładunkiem ujemnym na dwóch grupach karboksylowych. Poprzez połączenie go z silnym - kwasem siarkowym(VI), dla którego pKa wynoszą odpowiednio -3,00 oraz 1,99. Otrzymano połączenie wodorosiarczanu (VI) z kationem EDTA zgodnie z poniższą reakcją:



Kwas etylentodiaminotetraoctowy (EDTA - 1) poddano reakcji z 30 % kwasem siarkowym (VI) (2) w stosunku molowym 1:2. Reakcje prowadzono w zawieszynie przez 48 godzin w temperaturze pokojowej przy intensywnym mieszaniu. Produkt (3) w postaci białego osadu odsączono. Produkt w otrzymano z wydajnością 98%. Po odsączeniu produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnieni w temperaturze 60 °C przez 24 godziny.

Analiza termogravimetryczna TGA przeprowadzona w atmosferze azotu wykazała znaczne różnice pomiędzy wyjściowym EDTA, a solą [EDTA][HSO₄]₂. Przykładowo temperatury początku rozkładu związków wynoszą odpowiednio 253 oraz 171 °C.

Istotą niniejszego wynalazku jest kwaśna kąpiel do elektrochemicznego nanoszenia powłok niklu charakteryzująca się tym, że zawiera dodatek siarczanowej(VI) lub/i wodorosiarczanowej cieczy jonowej z kationem EDTA o stężeniu 0,2-30 g/dm³ korzystnie 3 g/dm³.

Kwaśne kąpiele do niklowania zawierające ciecz jonową [EDTA][HSO₄]₂ jako substancję mającą właściwości antypittingowe, ograniczające naprężenia własne powłoki, wpływające na wyrównanie osadzanej warstwy oraz blaskotwórcze. Poprawie uległa morfologia oraz odporność korozyjna powłoki.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty:

- układ może pracować dla dużych gęstości prądu nawet >23A/dm² dla kąpeli typu Wattsa, nie obserwuje się przypaleń ani złuszczenia się powłoki.
- jako pojedyncza substancja wykazuje właściwości antypittingowe, ograniczające naprężenia własne powłoki, wyrównanie osadzanej warstwy oraz blaskotwórcze.

- Uzyskano niższe prądy korozji w szerokim zakresie wartości prądów osadzania w stosunku m.in. do kąpeli z sacharyną lub czystej typu Watts.
- Zastosowano dwukrotnie mniejsze stężenie niż dodatek sacharyny.

PRZYKŁAD 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ otrzymanej powłoki niklu z kąpeli zawierającej dodatek [EDTA][HSO₄]₂ na intensywność procesu korozji. Skład kąpeli przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Kwaśna kąpiel do niklowania

<i>Skład kąpeli:</i>	
siarczan(VI) niklu(II) NiSO ₄ *7H ₂ O	250,17g/dm ³
chlorek niklu(II) NiCl ₂ *6H ₂ O	31,06g/dm ³
kwas borowy H ₃ BO ₃	40,75g/dm ³
<i>Parametry pracy kąpeli:</i>	
temperatura kąpeli	50°C
pH	3,5
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	0,6 A/dm ² 10A/dm ²

Kąpiel zawierała 2,96 g/dm³ (6 mmol) EDTA CJ. W celach porównawczych wykorzystano kąpiel o składzie identycznym jak w tabeli 5 bez żadnego dodatku oraz z dodatkiem sacharyny 3,68 g/dm³ (15 mmol). Badania obejmowały metodę woltamperometrii liniowej (metoda stałoprądowa) w zakresie ±250 mV wzgl. potencjału równowagowego. Na podstawie krzywych Tafela wyznaczono wartości potencjału i prądu korozji. Potencjał korozji (wzgl. standardowej elektrody kalomelowej jako elektrody odniesienia) powłoki niklowej otrzymanej z kąpeli z dodatkiem EDTA był bardziej dodatni w stosunku do układu z sacharyną oraz kąpeli bez dodatku o odpowiednio: -6,60 i -2,53 mV (dla gęstości prądu 0,6A/dm²) oraz -46,16 i -144,62 mV (dla gęstości prądu 10 A/dm²). Z kolei gęstość prądu korozji odpowiadająca za szybkość korozji powłoki była większa dla kąpeli z sacharyną oraz kąpeli bez dodatku odpowiednio prawie o 50% i prawie 13 razy (dla gęstości prądu

0,6A/dm²) oraz dwukrotnie i ponad dziewięciokrotnie (dla gęstości prądu 10 A/dm²). Wyniki przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Dane korozyjne dla powłok niklu otrzymanych z 3 kąpeli

	dla gęstości prądu 0,6A/dm ²	dla gęstości prądu 10 A/dm ²	dla gęstości prądu 0,6A/dm ²	dla gęstości prądu 10 A/dm ²
<i>Skład kąpeli:</i>	Ekorozyjny	Ekorozyjny	Ikorozyjny	Ikorozyjny
	[mV]	[mV]	[μA/cm ²]	[μA/cm ²]
Z dodatkiem EDTA CJ	-521,3	-341,5	1,05	0,54
Z dodatkiem sacharyny	-527,9	-387,7	1,56	1,07
Bez dodatku	-556,2	-486,2	13,63	4,95

PRZYKŁAD 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ morfologii otrzymanej powłoki niklu z kąpeli zawierającej dodatek [EDTA][HSO₄]₂.

Tabela 6. Kwaśna kąpiel do niklowania

<i>Skład kąpeli:</i>	
siarczan(VI) niklu(II) NiSO ₄ *7H ₂ O	250,17g/dm ³
chlorek niklu(II) NiCl ₂ *6H ₂ O	31,06g/dm ³
kwas borowy H ₃ BO ₃	40,75g/dm ³
<i>Parametry pracy kąpeli:</i>	
temperatura kąpeli	50°C
pH	3,5
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	3 A/dm ²

Kąpiel zawierała 2,96 g/dm³ (6 mmol) EDTA CJ. W celach porównawczych wykorzystano kąpiel o składzie identycznym jak w tabeli 5 z dodatkiem sacharyny 3,68 g/dm³ (15 mmol). Na fig. 1a -b pokazano morfologię uzyskanych powłok w powiększeniu ok. 100x przy czym powłoka niklowa w powiększeniu ok. 100x otrzymana z kąpeli typu Wattsa dla katodowej gęstości prądu 3A/dm²; (a) z dodatkiem sacharyny, (b) z dodatkiem EDTA CJ.

Obserwuje się poprawę morfologii powłoki, w tym jej równomierność oraz zwiększenie drobnoziarnistości uzyskanej warstwy.

PRZYKŁAD 3

Przykład przedstawia korzystny wpływ morfologii otrzymanej powłoki niklu z kąpielii zawierającej dodatek [EDTA][HSO₄]₂ w komórce Hulla o pojemności 50 ml.

Tabela 8. Kwaśna kąpiel do nikiowania

<i>Skład kąpielii:</i>	
siarczan(VI) niklu(II) NiSO ₄ *7H ₂ O	250,17g/dm ³
chlorek niklu(II) NiCl ₂ *6H ₂ O	31,06g/dm ³
kwas borowy H ₃ BO ₃	40,75g/dm ³
<i>Parametry pracy kąpielii:</i>	
temperatura kąpielii	30°C
pH	3,5
katodowa gęstość prądu D_k [A/dm ²]	0,4 A

Kąpiel zawierała 17,8 g/dm³ (36 mmol) EDTA CJ. W celach porównawczych wykorzystano kąpiele o składzie identycznym jak w tabeli 5 z dodatkiem: (1) Na₂EDTA 13,6 g/dm³ (36 mmol) oraz (2) sacharyny 7,5 g/dm³ (36 mmol), czas osadzania 15 min.

Na fig. 2a -c pokazano uzyskane powłoki w powiększeniu ok. 10x dla gęstości prądu > 8 A/dm², gdzie powłoka niklowa w powiększeniu ok. 10x otrzymana z kąpielii typu Wattsa, (a) z dodatkiem sacharyny, (b) z dodatkiem Na₂EDTA oraz (c) EDTA CJ

W porównaniu do kąpielii z dodatkiem sacharyny obserwuje się poprawę poprzez uzyskanie powłoki bardziej gładkiej, bez obserwowanej tekstury związanej z powstawaniem niewielkich dendrytów, z kolei względem kąpielii z dodatkiem Na₂EDTA powłoka nie ulega odwarstwieniu i złuszczeniu się.

Rektor Politechniki Poznańskiej
prof. dr hab. inż. Tomasz Ładyszewski

z up. prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
Prorektor ds. edukacji ustawicznej