

Kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P oraz sposób otrzymywania powłok stopowych Ni-P na trudno spajalnych podłożach przewodzących

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P oraz sposób otrzymywania powłoki stopowej Ni-P na trudno spajalnych podłożach przewodzących, a w szczególności na podłożach z tytanu i jego stopów, stopów aluminium i magnezu oraz materiałach kompozytowych na bazie grafitu.

Stop Ni-P, otrzymywany sposobem według wynalazku, ma zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Może być zastosowany w galwanotechnice, jako powłoka techniczna niklowo-fosforowa o bardzo dobrych właściwościach antykorozyjnych i dużej odporności na ścieranie oraz w procesach budowy maszyn jako warstwa pośrednia w procesach lutowania miękkiego i twardego materiałów trudno spajalnych, takich jak kompozyty grafitowe, stopy aluminium, tytanu i magnezu.

Dotychczas w literaturze opisane są kąpiele i sposoby chemicznego oraz elektrochemicznego osadzania powłok ze stopu nikiel-fosfor. Chemiczne niklowanie można przeprowadzać zarówno w kąpielach kwaśnych jak i alkalicznych, z tym że przemysłowe zastosowanie mają tylko kąpiele kwaśne. Kąpiele alkaliczne wykorzystywane są w niskotemperaturowych procesach metalizacji tworzyw sztucznych. Proces niklowania chemicznego jest procesem katalitycznym polegającym na redukcji niklu wodorem *in statu nascendi*. W procesach chemicznego niklowania otrzymuje się powłoki niklowe z różną zawartością fosforu. W procesie niklowania niskofosforowego otrzymuje się powłoki o zawartości 2 – 5% fosforu. Przy średnifosforowym niklowaniu zawartość fosforu wynosi od 5 do 9 %, a przy niklowaniu wysokofosforowym wartość ta wynosi od 9 do 15% fosforu. Im większa zawartość fosforu tym lepsze własności mechaniczne i antykorozyjne powłoki.

Otrzymywanie powłok stopowych Ni-P w procesie niklowania chemicznego jest szeroko opisane w literaturze branżowej. W opisie wynalazku PL 46726, opublikowanym 25 marca 1963 r., przedstawiono sposób nakładania powłoki Ni-P z kąpeli o składzie: $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ - 28 g/dm^3 , $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ 25 g/dm^3 i NaCOOH 8 g/dm^3 . Proces należy rozpocząć w temperaturze 80 °C poprzez zanurzenie detali, a następnie podwyższyć temperaturę do 90 ÷ 92 °C i prowadzić go w tej temperaturze przez 80 minut.

Opatentowany przez firmę Sur-Tec GmbH skład kąpeli do niklowania chemicznego tworzyw sztucznych podaje następujące ilości składników: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 19 g/dm^3 , $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 g/dm^3 i NaCOOH 5 g/dm^3 . Proces prowadzony jest w temperaturze 29 °C przy wartości pH równej 8,8 w czasie od 6 do 10 minut.

W 2008 roku pojawiły się pierwsze doniesienia dotyczące nakładania powłoki stopowej Ni-P w procesie elektrochemicznym. W 2010 roku dwie firmy niezależnie od siebie opatentowały składy kąpeli galwanicznych do nakładania powłoki Ni-P w procesie elektrochemicznym. Firma Galvanofinish s.r.l. (Włochy) opatentowała kąpiel o składzie: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 390 g/dm^3 , H_3PO_4 75 g/dm^3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 50 g/dm^3 , H_2SO_4 10 g/dm^3 i kwas cytrynowy 30 g/dm^3 . Temperatura prowadzenia procesu 55 ÷ 65 °C, pH 2,5 ÷ 2,7; gęstość katodowa prądu 1 ÷ 5 A/dm^3 . Otrzymano powłokę Ni-P o zawartości 12 % fosforu (Pat. Nr MI2010A001417).

Firma Umicore GmbH też w 2010 r., opatentowała kąpiel o składzie: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 310 g/dm^3 , H_3PO_4 75 g/dm^3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 80 g/dm^3 , H_2SO_4 5 g/dm^3 i kwas cytrynowy 40 g/dm^3 . Temperatura prowadzenia procesu 55 ÷ 65 °C, pH 2,6 ÷ 2,8; gęstość katodowa prądu 1 ÷ 4 A/dm^3 . Otrzymano powłokę Ni-P o zawartości 13 % fosforu.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P, stanowiąca wodny kwaśny roztwór siarczanu niklu II, kwasu NMTF i kwasu cytrynowego z tymi, że zawiera sól niklu w postaci siarczanu w przeliczeniu na metal 15 ÷ 18

g/dm^3 , fosfor w postaci kwasu NTMF o wzorze 1 w ilości 100 g/dm^3 i kwasu cytrynowego w ilości 10 g/dm^3 .

Korzystnie kąpiel zawiera NiSO_4 , kwas NTMF o wzorze 1 i kwas cytrynowy w ilościach wyznaczonych doświadczalnie, opisanych w istocie sposobu otrzymywania powłoki.

Istota sposobu otrzymywania powłoki stopowej Ni-P na trudno spajalnych podłożach przewodzących według wynalazku polega na przeprowadzeniu kąpeli do galwanicznego osadzania powłoki ze stopu Ni-P, która zawiera sól niklu w postaci siarczanu niklu II w przeliczeniu na metal $65 \div 85 \text{ g/dm}^3$, fosfor w postaci kwasu NTMF (N-tris-metylenofosfonowego) o wzorze 1, w ilości $80 \div 100 \text{ g/dm}^3$ oraz kwas cytrynowy w ilości 1% wag., przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach $1,5 \div 7,5$, a temperatura procesu wynosi w zakresie $35 \div 55 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektrolizę należy prowadzić przy gęstości prądu zawartej w przedziale $1,0 \div 5,5 \text{ A/dm}^2$, przez okres czasu $15 \div 25$ minut. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Proces elektrolizy umożliwia utworzenie powłoki stopowej Ni-P na podłożach m. in. z tytanu i jego stopów, stopów aluminium i magnezu oraz kompozytów na bazie grafitu.

Korzystnie, jest przeprowadzić elektrolizę przy pH kąpeli galwanicznej wynoszącym w granicach $1,5 \div 3,5$.

Korzystnie, gdy elektrolizę przeprowadza się w temperaturze wynoszącej w zakresie $35 \div 55 \text{ }^\circ\text{C}$.

Korzystnie, jest przeprowadzić elektrolizę przy gęstości prądu zawartej w przedziale $1,0 \div 3,0 \text{ A/dm}^2$.

Korzystnie, jest przeprowadzić proces elektrolizy z kąpeli stopowej Ni-P przez okres czasu wynoszący $10 \div 25$ minut.

Korzystnie, gdy powlekana powierzchnia przed procesem elektrolizy zostanie poddana obróbce przy użyciu plazmy niskotemperaturowej.

Po sporządzeniu kąpeli stopowej Ni-P według opisanej powyżej receptury należy przeprowadzić proces elektrolizy, w którym możliwe jest otrzymywanie powłoki na różnych materiałach przewodzących, szczególnie

na podłożach ze stopów aluminium, magnezu i tytanu oraz materiałach kompozytowych, np. na bazie grafitu z miedzią. Przed procesem elektrolizy należy odpowiednio przygotować powierzchnię powlekanych materiałów poprzez obróbkę mechaniczną np. szlifowanie oraz odtłuszczenie. Zalecane jest również zastosowanie dodatkowej obróbki przy użyciu plazmy niskotemperaturowej w celu zwiększenia przyczepności powłoki do podłoża. Proces elektrolizy należy prowadzić w temperaturze wynoszącej w zakresie $35 \div 55$ °C, przy odpowiednim pH kąpeli wynoszącym w przedziale $1,5 \div 3,5$ i gęstości prądu wynoszącej $1,0 \div 3,0$ A/dm² w zależności od rodzaju podłoża, na które nakładana jest powłoka. W zależności od przeznaczenia powłoki, możliwe jest otrzymanie powłok o różnej grubości, co uzależnione jest od czasu w jakim prowadzony jest proces elektrolizy.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładzie realizacji i na rysunku, na którym pokazano wzór fosforu w postaci kwasu NTFM.

Przykład 1

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących polega na tym, że sporządza się kąpiel przez zmieszanie NiSO₄·7H₂O niklu II w przeliczeniu na metal $65 \div 85$ g/dm³, fosfor w postaci kwasu NTFM (N-tris-metylenofosfonowego) w ilości $80 \div 100$ g/dm³ oraz kwas cytrynowy w ilości 1% wag. Po odpowiednim przygotowaniu powierzchni powlekanych materiałów, polegającym na mechanicznym lub chemicznym oczyszczeniu z tlenków i odtłuszczeniu, przeprowadza się proces elektrolizy. Elektrolizę należy prowadzić przy gęstości prądu zawartej w przedziale $1,0 \div 2,5$ A/dm², przez okres czasu $15 \div 25$ minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach $1,5 \div 2,5$, a temperatura procesu wynosi w przedziale $45 \div 55$ °C. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na kompozycie na bazie grafitu z miedzią.

Przykład 2

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu zawartej w przedziale $2,5 \div 3,0$ A/dm², przez okres czasu $15 \div 25$ minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach $1,5 \div 2,5$; a temperatura procesu wynosi w przedziale $45 \div 55$ °C. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na tytanie.

Przykład 3

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu zawartej w przedziale $2,5 \div 3,5$ A/dm², przez okres czasu $10 \div 20$ minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach $1,5 \div 3,0$; a temperatura procesu wynosi w przedziale $45 \div 55$ °C. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na stopie aluminium 7075.

Przykład 4

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu zawartej w przedziale $1,0 \div 2,0$ A/dm², przez okres czasu $5 \div 10$ minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach $6,5 \div 7,5$; a temperatura procesu wynosi w przedziale $35 \div 45$ °C. Detale zanurzone w elektrolicie przy włączonym przepływie prądu. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na stopie magnezu AZ31B.

Przykład 5

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że powierzchnię powlekanych materiałów poddaje się dodatkowej obróbce przy użyciu plazmy niskotemperaturowej. Umożliwia to otrzymywanie powłok o lepszej przyczepności do podłoża.