

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

А. А. Душина

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Целью работы является изучение различных растворов химического никелирования пьезокерамики и получение максимально качественного покрытия на поверхности основы.

В ходе работы были рассмотрены несколько растворов химического никелирования, составы которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследуемых растворов и свойства получаемых покрытий

Компоненты	Концентрация компонентов, г/л				
	1	2	3	4	5
NiCl ₂ ·6H ₂ O	10			25–28	30
NiSO ₄ ·7H ₂ O		30	15		
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25	10	10	10–25	
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O	150			45–55	
NH ₄ Cl _{Безв}	25			45–55	
CH ₃ COONa _{Безв}		10	10		
Этилендиамин (48 %)					60
NaOH					40
NaBH ₄					0,6
pH	8–10	5,5	4,9–5,1	9–10	12–14
Скорость осаждения мкм/ч	10–15	12–15	8–11	10–15	10

Все покрытия наносились в одинаковых условиях при $D = 2$ дм²/л и при температуре 94–96 °С при средней толщине покрытия 4 мкм.

Свойства получаемых покрытий оценивались по равномерности распределения покрытия на поверхности керамики, прочности сцепления, цвету, блеску, наличию отслоений при последующем шлифовании и однородности поверхностной структуры.

1. Методика эксперимента

1.1. Приготовление растворов и процесс никелирования

Растворы химического никелирования готовились на дистиллированной воде из химикатов марки «хч» и «чда». Для приготовления растворов использовались концентраты:

[NiCl₂] = 500 г/л;
NaH₂PO₂ = 500 г/л;

Na₃C₆H₅O₇ тв;

NH₄Cl тв.

В качестве образцов использовались пьезоэлементы площадью 0,0052 дм².

Покрытия наносились в термостате емкостью 3 л с ячейками. Ячейка представляла собой стеклянную термостойкую пробирку. Температура процесса поддерживалась 94–96 °С. Нагрев осуществлялся за счет термостата, регулирование температуры – с помощью контактного термометра марки ТПК с точностью +1 °С и терморегулятора марки ТРР – 3.

Плотность загрузки составляла 1–2 дм²/л.

1.2. Подготовка поверхности деталей перед покрытием

Образцы взвешивались на аналитических весах W с точностью до 0,0002 г. Затем обезжиривались, промывались, травились в HNO₃ и HF, промывались, активировались, а затем помещались в раствор химического никелирования.

После 30-минутного осаждения сплава Ni–P образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались. Затем образцы взвешивались с целью определения привеса покрытия. Привес детали соответствовал количеству осажденного Ni–P сплава.

Толщина покрытия рассчитывалась по формуле

$$\Delta = \frac{\Delta P 1000}{dS},$$

где Δ – толщина покрытия, мкм; ΔP – привес детали, г; S – покрываемая поверхность, см²; d – плотность Ni–P сплава, г/см³; $d = 7,85$ – $7,95$ г/см³ для сплава Ni–P.

Плотность загрузки составила 2 дм/л.

1.3. Исследование поверхности покрытия Ni–P

После покрытия детали подвергались осмотру визуально и под микроскопом МБС-9 при увеличении в 8–64 раз с целью определения структуры покрытия и его качества.

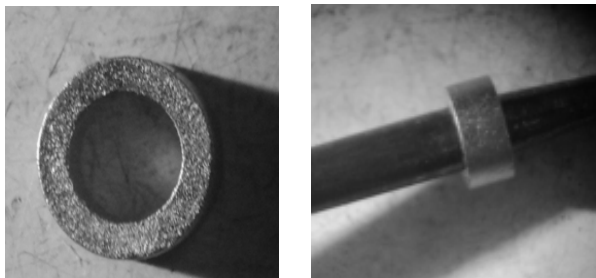
2. Экспериментальные данные

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты.

В растворе № 1 покрытие получено достаточно равномерное, прочносцепленное, шероховатое, имеет зернистый характер осадка.

По внешнему виду серое, полублестящее покрытие, которое не отслаивается при шлифовке.

Внешний вид покрытия приведен на рис. 1.



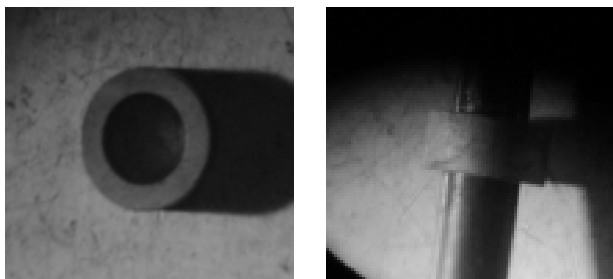
а

б

Рис. 1. Покрытие, полученное в растворе № 1

В растворе № 2 покрытие получено неравномерное, но более гладкое, видны непокрытые участки, непрочносцепленное. По внешнему виду серое, матовое покрытие, которое при шлифовке отслаивается.

Внешний вид покрытия приведен на рис. 2.



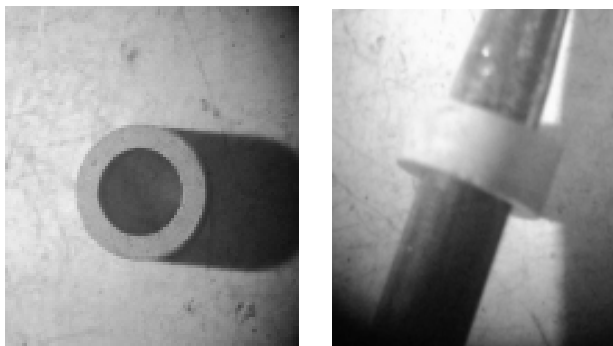
а

б

Рис. 2. Покрытие, полученное в растворе № 2

В растворе № 3 покрытие получено неравномерное, гладкое, видны непокрытые участки, непрочносцепленное. По внешнему виду серое, матовое покрытие, которое при шлифовке отслаивается.

Внешний вид покрытия приведен на рис. 3.



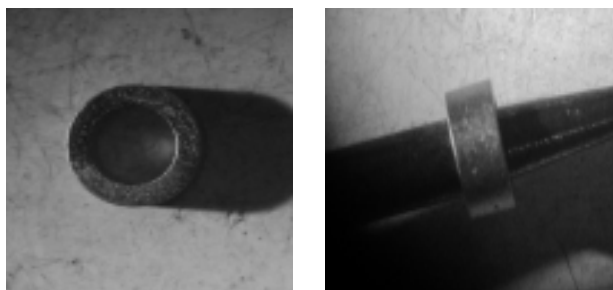
а

б

Рис. 3. Покрытие, полученное в растворе № 3

В растворе № 4 покрытие получено равномерное, гладкое, непрочносцепленное с поверхностью. По внешнему виду серое, полублестящее покрытие, которое отслаивается при шлифовке.

Внешний вид покрытия приведен на рис. 4.



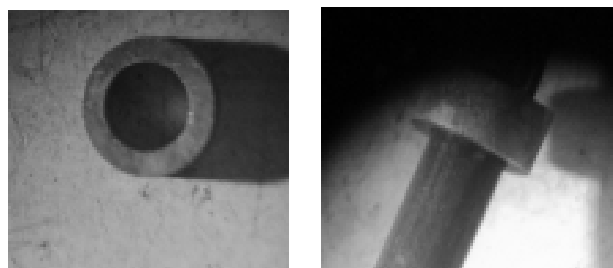
а

б

Рис. 4. Покрытие, полученное в растворе № 4

В растворе № 5 покрытие получено неравномерное, гладкое, видны непокрытые участки поверхности. По внешнему виду оно серое, матовое, которое отслаивается при шлифовке.

Внешний вид покрытия приведен на рис. 5.



а

б

Рис. 5. Покрытие, полученное в растворе № 5

Из проведенных опытов видно, что покрытия, получаемые из растворов № 2–5, имеют неудовлетворительную прочность сцепления с поверхностью. Покрытия, получаемые в растворах № 2, 3, 5, неравномерно распределены на поверхности образцов. Внешний вид покрытий, получаемый в растворах № 2, 3, 5, является неудовлетворительным.

Лучшие показатели по качеству внешнего вида и прочности сцепления были получены на покрытиях, осажденных из раствора № 1. Такой состав раствора был выбран для керамических изделий и по литературным данным, согласно которым наибольшая прочность сцепления достигалась при содержании фосфора в покрытии 8–10 % [2]. В данном растворе содержание фосфора 9,6 %, чем и можно объяснить наилучшую прочность сцепления.

С этим раствором проводились дальнейшие исследования с целью использования его в условиях длительной работы при многократной корректировке.

Первоначально исследовалась скорость осаждения покрытия из такого раствора. Данные приведены в табл. 2 и на рис. 6.

Таблица 2

Рост толщины покрытия во времени

Время, мин	Толщина, мкм
0	0
30	3,635
60	3,875
90	4,118
120	4,339

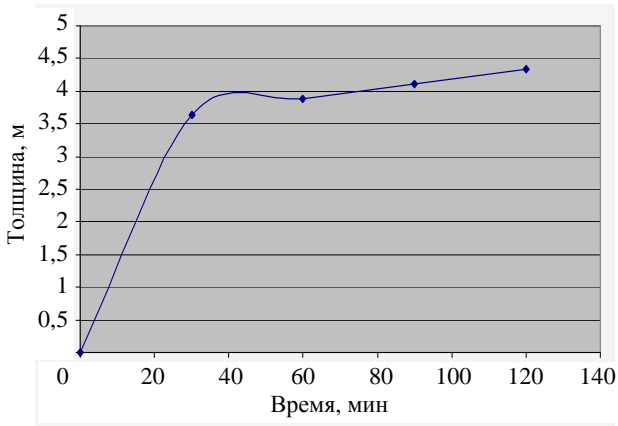


Рис. 6. Рост толщины покрытия во времени

По данным графика видно, что скорость процесса остается практически постоянной ($v = 6,73$ мкм/час) за 30 мин, а необходимая толщина более 3 мкм также достигается за 30 мин.

С целью улучшения равномерности осаждаемого покрытия на керамический деталях рекомендовано введение ПАВ смачивателей, а именно ЦКН-14, НИА и лаурилсульфат натрия (ЛН). Данные опытов сведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние смачивателей на равномерность покрытия

Смачиватель	Концентрация компонентов (г/л)		
	1	2	3
НИА ЦКН Лаурилсульфат натрия	0,01	0,01	0,005
Ph	8–10	8–10	8–10
Скорость осаднения, мкм/ч	6–7	6–7	6–7
Свойства покрытий	Равномерное, гладкое, светлое, ненапряженное	Неравномерное, гладкое, светлое, ненапряженное	Равномерное, гладкое, светлое, ненапряженное

Таким образом, наилучшие результаты по равномерности и однородности структуры были достигнуты с введением добавок НИА и лаурилсульфата натрия.

Однако, введение смачивателя может повлиять на скорость осаждения покрытия, поэтому определяли действие смачивателей на эту характеристику.

Опытные данные приведены в табл. 4 и рис. 7.

Таблица 4

Скорость осаждения покрытия в растворах с различными смачивателями

Время, мин	НИА, толщина, мкм	ЛН, толщина, мкм
10	1,46	1,47
20	2,09	1,62
30	2,57	1,85
40	3,054	3,054

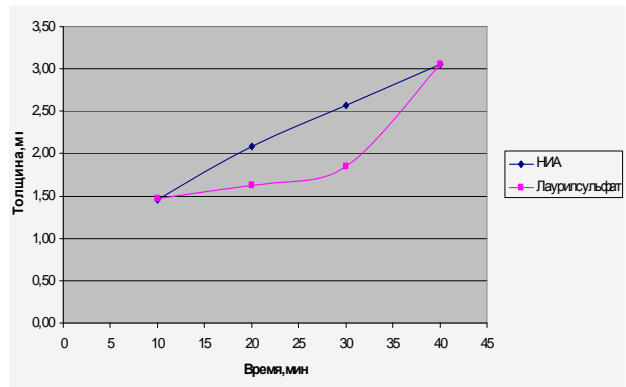


Рис. 7. Рост толщины покрытия в растворах с различными смачивателями

Как видно из таблицы, введение смачивателей с такими концентрациями привело к небольшому снижению скорости осаждения покрытия. Поэтому смачиватели необходимо вводить только по мере необходимости и в наименьших концентрациях.

3. Физико-механические испытания полученного покрытия Ni-P

Специфика пьезокерамических деталей такова, что покрытие должно быть только на цилиндрической поверхности, а торцевая сторона подвергается шлифованию. Никель как металл с высоким внутренним напряжением часто отслаивается после этой операции. Дальнейшие методы исследования проводились только на цилиндрической поверхности.

Свойства покрытий Ni-P на керамике оценивались по ГОСТ 9.303-84 ЕСЗКС различными методами: сетки царапин, нагрева, изменения температур, опилочки, проверки покрытия на пластичность. Были получены следующие результаты.

3.1. Метод сетки царапин

На деталь наносят сетку царапин на расстоянии 1 мм друг от друга (рис. 1). Далее считают суммарную площадь отслоений покрытия.

Суммарная площадь отслоений составила 10 мм^2 .

Площадь детали 416 мм^2 .

Составляем отношение для нахождения доли отслоений: $10/416 * 100 \% = 2,4 \%$.

Такая доля отслоений является приемлемой.

Внешний вид покрытия после испытания приведен на рис. 8.

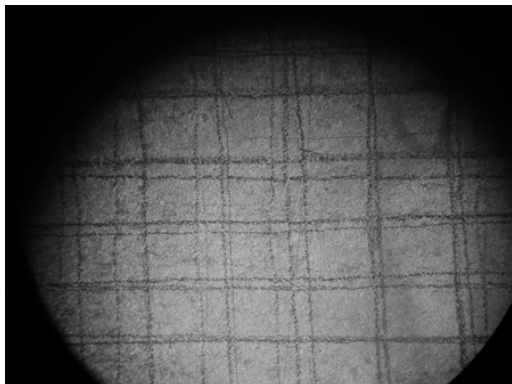


Рис. 8. Метод сетки цапапин

3.2. Метод нагрева

Деталь нагревают до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживают в течение часа и охлаждают.

После контроля внешнего вида образца вздутий и отслоений не наблюдается, что является хорошим показателем качества покрытия.

Внешний вид покрытия после испытания приведен на рис. 9.



Рис. 9. Метод нагрева

3.3. Метод изменения температур

Нагревают деталь до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживают в течение 15 минут и быстро охлаждают погружением в воду при $15\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$.

После контроля внешнего вида образца вздутий и отслоений не наблюдается, что является хорошим показателем качества покрытия.

Внешний вид покрытия после испытания приведен на рис. 10.

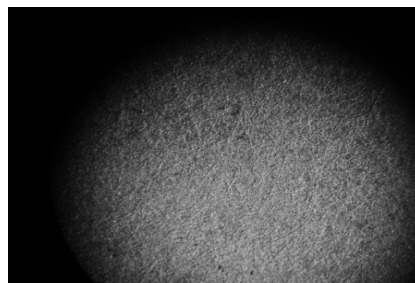


Рис. 10. Метод изменения температур

3.4. Метод опилковки

Деталь разрезают перпендикулярно покрытию и опиливают по срезу напильником с набором мелких зубьев. Опилковку проводят в направлении от основного металла к покрытию под углом 45° .

После контроля внешнего вида образца отслоений не наблюдается, что является хорошим показателем качества покрытия.

Внешний вид покрытия после испытания приведен на рис. 11.

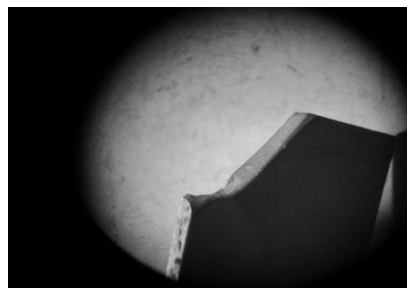


Рис. 11. Метод опилковки

3.5. Проверка покрытия на пластичность оценивалась на медной проволоке с покрытием заданной толщины

Медную проволоку выдерживают в растворе хим. никелирования в течение 30 мин. Затем промывают водой.

При изгибе проволоки с покрытием вокруг стеклянной палочки диаметром $0,5 \text{ см}$ и рассмотрении под микроскопом поверхности при увеличении в 64 раза отслоений не наблюдается.

Таким образом, предложенное покрытие Ni-P удовлетворяет всем требованиям, которые предъявлялись к нему на керамической основе.

На основании проведенных опытов с различными растворами химического никелирования был подобран оптимальный состав, подходящий именно для пьезокерамики. Предложенный раствор отличался хорошей стабильностью, и покрытие, полученное в нем, удовлетворяет всем предъявляемым требованиям.

Так как проблема с прочностью сцепления с основой пьезокерамики на заводе достаточно острая, то рекомендуется подать заявку в НКБС на рассмотрение изменений ОСТа 95 1754-76 и внедрить новый состав раствора.