

# NETOKOVNO NANAŠANJE PREVLEK Ni-P NA Al IN ZLITINE

Smiljan Jerič in Miha Kocmur, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana

## Ni electroless plating of Al and its alloys

### Povzetek

V članku je podan pregled tistih kemijskih lastnosti aluminija in njegovih zlitin, ki so pomembne pri netokovnem nanašanju Ni-P prevlek. Opisan je postopek priprave površine podlag in lastnosti Ni-P prevlek.

### Abstract

In the article a survey about the chemical properties of Al and alloys relevant to plating techniques is given. The Ni electroless deposition process including the surface preparation and the properties of Ni-P coatings are represented in the main features.

## 1 Uvod

Namen tega prispevka ni opisovanje posameznih postopkov ali receptov, ampak povedati nekaj bolj splošnega o Al in njegovih zlitinah, o prevlekah Ni-P ter o njihovem netokovnem nanašanju.

Aluminijeve zlitine so v današnjih tehnologijah zelo pomemben material zaradi nizke gostote (2,70 - 2,80 g/cm<sup>3</sup>), udobnega mehanskega in termičnega oblikovanja in obdelave s procesi ulivanja, sintranja, utrjevanja, rekristalizacije in staranja, valjanja in vlečenja; imajo veliko električno in toplotno prevodnost, posebne optične lastnosti in veliko možnosti kemijske površinske obdelave zlasti za izboljšanje korozijske odpornosti. Vendar pri površinski obdelavi večkrat nastopijo težave, katerih vzrok so v glavnem oksidacija Al na zraku s hitrim nastankom kompaktne oksidne plasti, debele do 100 Å, ki pa prevaja električni tok. Vendar pa so na njej zrasle kovinske prevleke skoraj brez adhezije, ker se ne more vzpostaviti kemijska vez med Al podlago in prevleko skozi dielektrik. Drugi vzrok je zelo pozitiven oksidacijski potencial za prehod Al → Al<sup>+++</sup> (+1,67V), ker se večina drugih kovin na površini deponira s cementacijo, Al pa se kot anoda raztaplja. Včasih tudi visok termični razteznostni koeficient (24.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) povzroči, da se prevleka z nižjim raztezkom loči od Al osnove /1,2/.

Aluminij se redko uporablja zelo čist, pač pa večinoma kot zlitina. Sestava zlitine je odločilna za vse obdelave in seveda tudi za površinsko obdelavo - galvansko ali netokovno - v ustreznih raztopinah. V sestavi zlitin se nahajajo poleg Al glavni legirni elementi: Si, Mg, Cu in Mn; stranski: Mn, Cr, Ti, Zr, Be, Pb; in primesi (nezaželene nečistoče) Te, Si, Cu. Za predhodno obdelavo površine je posebno važna vsebnost silicija; glede na to lahko zlitine razdelimo na one z malo Si in one (silumine), ki imajo nad 3% Si. Neko Al zlitino je mogoče termično utrjevati ali starati samo tedaj, če topnost v trdni fazi ene izmed komponent s temperaturo pada in pride do njene zelo fino dispergirane precipitacije. Legirni in primesni elementi

vplivajo na hitrost korozije, zlasti Cu in Fe jo močno povečata. Odlitki iz Al niso primerni za VV ali celo UVV naprave, ker so porozni in jih je treba impregnirati. Oksidna plast na površini Al se z vlago spremeni v böhmitno ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O), ki na višjih temperaturah odaja vodno paro /2/.

Ko smo navedli nekaj lastnosti osnovnega materiala, naj sledi še nekaj podatkov o Ni-P prevlekah. Tu je zelo zanimiva primerjava s kromovimi prevlekami. Zato jo povzemamo po spodaj navedenem članku /5/.

## 2 Mehanske in kemijske lastnosti Ni-P prevlek

Pri odločitvi o vrsti prevlek moramo poznati njihove lastnosti, kot so: struktura, korozijska in kemijska obstojnost, trdota, odpornost proti drgnjenju in obrabi, temperaturna obstojnost, duktilnost in zmožnost oblikovanja, omočljivost in oprijemljivost prevlek ter zmožnost spajkanja in varjenja.

Struktura prevlek kemijskega niklja je amorfnost in brez kristaliničnih vključkov, primerjamo jo lahko s tisto pri steklu, zato govorimo o kovinskem steklu. Take prevleke so izredno kompaktne in brez por. Prevleke trdega kroma so kot večina elektrolitskih izrazito kristalinične, v odvisnosti od parametrov med nanašanjem pa tudi razpokane, z raznimi vključki ali kako drugače prekinjene.

Korozijska obstojnost prevlek niklja, nanesenih brez toka, je vsaj enaka ali pa celo bistveno boljša kot pri trdem kromu, odpornost pa je predvsem odvisna od metode testiranja, saj gre za dva kemijsko in po zgradbi zelo različna materiala. Če naj bi obdelani predmeti med uporabo vzdržali težje korozijske razmere, jih je najbolje v enakem okolju primerjalno testirati. Zaščitna sposobnost prevlek kemijskega niklja je poleg debeline odvisna tudi od vsebnosti fosforja in morebitne termične obdelave.

Kemijska obstojnost je v splošnem pri kemijskem niklju, ki vsebuje fosfor, večja. Seveda pa spet ne smemo pozabiti, da gre za dve različni kovini, ki se v različnih agresivnih kemikalijah zelo različno obnašata. Kar pa zadeva klor, klorovodik in kloride, lahko rečemo, da jih prevleke kemijskega niklja, zlasti po termični obdelavi, veliko bolje prenašajo.

Veliko kemijsko obstojnost, adhezijo in neporoznost nikljevih netokovnih prevlek s pridom uporabljamo pri površinski obdelavi aluminija, kadar je nikelj le vmesna prevleka.

Trdota prevlek trdega kroma je bistveno večja od trdote prevlek kemijskega niklja brez dodatne obdelave; po segrevanju pa se ta pri niklju močno poveča in v optimalnih razmerah lahko doseže trdoto kroma, medtem ko pri kromu ostane skoraj nespremenjena vsaj do 400°C. Pri kemijskem niklju je s termično obdelavo dosežena trdota odvisna od vsebnosti fosforja in temperature ter trajanja segrevanja. Večinoma je možno z enournim segrevanjem pri 400°C (v inertni atmosferi) dobiti trdoto od 800 do 1000 VPN.

Odpornost proti drgnjenju in obrabi je pri trdem kromu zelo velika, kemijski nikelj se ji v najboljšem primeru po toplotni obdelavi precej približa, medtem ko se brez naknadne obdelave znatno hitreje obrablja kot trdi krom. Pri tem igra verjetno bistveno vlogo koeficient trenja, ki je pri kromu manjši ob drgnjenju z večino kovin, ki so najpogostejše v stiku z njim.

Glede temperaturne obstojnosti je znano, da se trdota in odpornost proti obrabi pri trdem kromu bistveno ne spremenita do 400 oz. 600°C, medtem ko se trdota kemijskega niklja do približno 400°C povečuje, nato pa hitro (pri kromu počasneje) pada.

V duktilnosti in sposobnosti preoblikovanja so med trdim kromom in kemijskim nikljem s fosforjem velike razlike. Natezna trdnost kroma je npr. le ca. 0,1 %, kemijskega niklja pa lahko do 1,6 % (kar sicer tudi ni veliko). Za funkcionalno uporabo prevlek so lahko te razlike zelo pomembne, npr. pri notranji korozijski zaščiti hidravličnih valjev, ki morajo včasih prenesti zelo velike pritiske, povezane z znatnim raztezanjem; če pri tem prevleka počī, z zaščito seveda ne bo nič.

Povedati pa je treba, da s termično obdelavo oz. s povečevanjem trdote prevlek kemijskega niklja njihova duktilnost v splošnem pada. Več fosforja v prevleki pa daje znatno večjo duktilnost, če prevleke dodatno toplotno ne obdelamo.

Oprijemljivost raznih maziv na prevlekah trdega kroma, ki so v splošnem antiadhezivne oz. odbojne za taka sredstva, je slaba in to je njihova pomanjkljivost, če jih je med uporabo treba mazati. Po drugi strani pa to pomeni boljšo odpornost proti korozivnim sredstvom, ki se teže oprimejo površine trdega kroma.

Prevleke kemijskega niklja s primesjo fosforja so v splošnem veliko bolj omočljive in sprejemljive za razna maziva. Vendar pa je to lahko tudi pomanjkljivost, če npr. ob uporabi kemijsko nikljanih orodij (kalupov) ne moremo povsem ločiti od sten orodja trde gume, plastike ipd. brez uporabe ločilnih sredstev, ki pri trdem kromu navadno niso potrebna.

V spajkljivosti in zmožnosti varjenja je razlika med obema vrstama prevlek spet izrazita: medtem ko je kemijski nikelj dobro ali celo zelo dobro spajkljiv in se lepo vari, trdega kroma ne moremo spajkati niti variti. To je sicer redko potrebno, včasih pa le utegne biti pomembno. Omeniti pa velja, da je bolje variti pred kemijskim nikljanjem, ker sicer fosfor lahko povzroči krhek zvar. Tudi je pomembno, da so Ni plasti zelo

ugodni vmesni sloji, kadar je potrebno nanesti še dodatne prevleke npr. Ag, Au itd. Seveda pa je potrebno paziti, da se nikelj ne pasivira.

V naslednji tabeli so pregledno prikazane fizikalne lastnosti prevlek kemijskega niklja (s fosforjem) in trdega kroma:

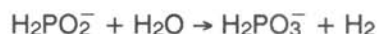
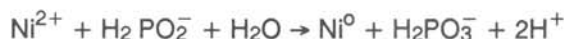
lastnosti	kem.Ni(7-9 ut.%P)	trdi Cr
gostota	7,9-8,0 g/cm <sup>3</sup>	7,0 g/cm <sup>3</sup>
tališče na zraku	ca.880°C	1810°C
linearni toplotni razteznostni koeficient	15.10 <sup>-6</sup> /°C	6,6.10 <sup>-6</sup> /°C
mikrotrdota po Vickersu po nanašanju	450-500 VPN	900-1100 VPN
po termični obdelavi (400°C,1h)	800-1000 VPN	skoraj enaka
koeficient trenja z jeklom	0,25	0,20

\* 1000 VPN = 9810 N/mm<sup>2</sup>

### 3. Kratek opis kemijskega procesa netokovnega nanašanja Ni-P prevlek.

Bistveni proces pri netokovnih nanosih kovin iz raztopin (npr. pr. Ni,Cu) je kontrolirana površinska katalitska redukcija njihovih ionov z močnimi reducenti (hipofosfit, boranat, aminoborani, hidrazin). Čeprav so take raztopine kemično nestabilne, so brez prisotnosti katalizatorjev v določenih mejah temperature praktično obstojne, ker so kinetično močno zavrite. Kinetične ovire obstajajo v počasnem prenosu elektronov od reducenta h kompleksno vezanemu ionu kovine: kompleksi amonijaka, etilendiamina, citronske kisline, pirofosfata. Ta prenos poteka v adsorbirani plasti s posredovanjem površine. Zato je razumljivo, da so poleg katalitskih lastnosti površine podlage za potek procesa odločilne tudi njene elektrokemijske lastnosti in električna prevodnost.

Kemične procese pri netokovnem nanašanju lahko sumarično formuliramo z naslednjimi kemijskimi enačbami:



Prvi dve reakciji sta v navadnih razmerah delovanja in sestave kopeli odvisni med seboj, medtem ko je tretja precej neodvisna ter je zato vsebnost P v plasti lahko zelo različna v odvisnosti od sestave kopeli ter parametrov delovanja. Vidimo, da je za izločitev 1 mola Ni<sup>0</sup> potrebno okoli 2,5 mola hipofosfita z upoštevanjem izgub, ki nastanejo pri njegovi oksidaciji z zrakom, ter da nastaneta pri tem vsaj 2 mola fosfita. Reakcijski produkti so torej Ni<sup>0</sup>, P, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub> in fosfit. Nikelj in fos-

for se deponirata kot amorfna trdna raztopina v obliki kompaktne tanke plasti na podlago, vodik izhaja v obliki mehurčkov,  $H^+$  in fosfitni ion ostaneta v raztopini. Koncentracija fosforja v niklju je odvisna zlasti od sestave kopeli in od pH ter je navadno v mejah od 4 - 15 ut.% oz. 7-25 at.%. Specifična upornost Ni-P plasti je odvisna od koncentracije fosforja, njegove kemijske vezave in strukture ter je pri 2  $\mu m$  debelih plasteh na keramiki v mejah 30-150  $\mu \Omega cm$ . Ocenjena gostota je 7,2-8,5 g/cm<sup>3</sup>. Na višji temperaturi (od 250°C dalje) se izločijo nikljevi fosfidi, zlasti Ni<sub>3</sub>P, kot samostojna faza. Z izbiro primerne kopeli in termične obdelave je na keramičnih podlagah mogoče doseči temperaturni koeficient upornosti od -60 do +150 ppm/°C.

Začetno fazo nanašanja, ko reakcija še ne teče avtokatalitsko, ampak si šele ustvarja svoj substrat, imenujemo sprožitev ali indukcijska doba. Trajanje indukcijske dobe je mera za katalitsko aktivnost substrata, navadno traja od 20 s do 5 min. Po tem času doseže depozicija svojo normalno hitrost. Čim krajša je indukcijska doba, tem večja je aktivnost površine.

V splošnem vsebujejo netokovne kopeli naslednje značilne sestavine: sol kovine za depozicijo, kompleksant kovinskega iona, reducent, kemikalije za nastavitev in vzdrževanje pH ter razne dodatke nizkih koncentracij. Ti dodatki zelo vplivajo na hitrost delovanja in stabilnost kopeli ter na lastnosti plasti. Dosedaj je mogoče na tak način uspešno nanašati le malo kovin in zlitin.

Način uporabe kopeli je iz tehničnih ali ekonomskih razlogov lahko zelo različen: enkratna uporaba brez korekcij, večkratna s korekcijami ter trajna uporaba z zveznim vzdrževanjem raznih koncentracij. Pri delovanju kopeli je treba paziti na njeno obremenitev, način mešanja kopeli in predmetov, na temperaturo, dostop zraka, na snovi in materiale, iz katerih je zgrajena naprava, filtracijo, itd. Hitrost nanašanja različnih brez-tokovnih kopeli, ki delujejo v območju temperature 30-95°C, je v mejah od 0,5 - 20  $\mu m/uro$ .

Večina kovin in izolatorjev zahteva za sprožitev netokovne depozicije na svoji površini nek predhoden postopek, ki ga imenujemo aktivacija. Aktivacija je

glede na podlage lahko zelo različna. V glavnem uporabljamo za izolatorske površine kemično aktivacijo (sensaktivacija z raztopinami SnCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>), za prevodne kontaktno ali tokovno sprožitev ali pa kratko depozicijo iz nestabilnih, zelo aktivnih kopeli /4/.

Zaradi zelo neugodnih kemijskih in elektrokemijskih lastnosti Al je potrebno pred galvanskim ali netokovnim nanašanjem nanesti na površino Zn plast z enkratno ali dvakratno cementacijo iz zelo koncentrirane raztopine Na-cinkata in NaOH v določenem razmerju z dodatki. Cinkatni postopki se zaenkrat najbolj uporabljajo, vendar se uveljavljajo tudi kopeli za direktno nanašanje Ni-P brez predhodnega cinkatnega postopka. Cementacija Zn traja nekaj minut na sobni temperaturi, pri tem nastane okoli 0,1  $\mu m$  debela plast /1,6/.

## OPOZORILO!

**Zaradi strupenih sestavin kopeli, kot so nikljeve soli, fosforjevi in drugi reducenti, kompleksanti in dodatki, izrabljenih kopeli nikakor ne smemo zlivati v odtok, kanalizacijo ali potoke, ampak jih moramo, kot druge galvanske kopeli, prej razstrupiti z razmeroma preprostimi postopki. O tem je dovolj izkušenj, navodil in predpisov, ki so lahko dostopni.**

## 5. Literatura

- /1/ S.Wernick, R.Pinner, The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, R.Draper LTD, Teddington, 1959
- /2/ Metalurški priročnik, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1972
- /3/ G.Gavrilov, Chemische (Stromlose) Vernicklung, R.Leuze Ver., Saugau/Württ, 1974
- /4/ S.Jerič, M.Kocmur, Breztokovna depozicija kovin v proizvodnji elektronskih komponent, Zbornik SD-86, Otočec, 1986
- /5/ J.Šeme, Kemijsko nikljanje in trdo kromanje kot dopolnilna ali alternativna postopka, Zbornik - Površinska zaščita, Podnart, 1987
- /6/ M.Plut, Predhodna obdelava ter galvaniziranje aluminija in njegovih zlitin, Zbornik - Površinska zaščita, Podnart, 1987