

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химический факультет

Кафедра технологии электрохимических производств

В. И. Мамаев

# **Функциональная гальванотехника**

Учебное пособие

Киров

2013

УДК 621.357.6 (07)

М 220

Рекомендовано к изданию методическим советом  
химического факультета ФГБОУ ВПО «ВятГУ»

Допущено редакционно-издательской комиссией методическо-  
го совета ФГБОУ ВПО «ВятГУ» в качестве учебного пособия  
для студентов специальности 240302.65 «Технология электро-  
химических производств» и направления 240100.62  
«Химическая технология»

Рецензенты:

доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВПО «ВятГУ»,

О. В. Елькин;

кандидат технических наук, доцент,

заведующий кафедрой технологии электрохимических производств  
Санкт-Петербургского государственного Технологического института

Д. В. Агафонов

**Мамаев, В. И.**

М 220 Функциональная гальванотехника: учебное пособие/

В. И. Мамаев. – Киров : ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013. – 208 с.

УДК 621.357.6 (07)

Тех. редактор Е. О. Рябова

© ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1.</b>	<b>ЦИНКОВАНИЕ .....</b>	<b>9</b>
1.1.	ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЦИНКОВАНИЯ.....	10
1.1.1.	Кислые электролиты.....	11
1.1.2.	Цианистые электролиты.....	12
1.1.3.	Слабокислые электролиты.....	15
1.1.3.1.	Безаммонийные хлоридные электролиты .....	15
1.1.3.2.	Аммиакатные электролиты.....	17
1.1.4.	Цинкатные электролиты.....	19
1.2.	ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ .....	22
1.3.	ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В БАРАБАНАХ .....	25
1.3.1.	Определение величины единичной загрузки.....	28
1.3.2.	Частота вращения барабана .....	29
1.4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
<b>2.</b>	<b>НИКЕЛИРОВАНИЕ.....</b>	<b>33</b>
2.1.	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ .....	33
2.1.1.	Пассивность никеля .....	34
2.1.2.	Пористость гальванических никелевых покрытий .....	36
2.1.3.	Внутренние напряжения.....	37
2.1.4.	Сцепление никелевых покрытий с основой .....	37
2.1.5.	Коррозионно-защитные свойства никелевых покрытий.....	38
2.2.	ВИДЫ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ .....	40
2.2.1.	Многослойные покрытия .....	41
2.2.1.1.	Двухслойное покрытие медь-никель на стали .....	41
2.2.1.2.	Покрытия «никель – никель-сил – хром».....	43
2.2.1.3.	Двухслойные и трёхслойные никелевые покрытия .....	45

2.2.1.4.	Матовые покрытия.....	47
2.2.1.5.	Блестящие покрытия.....	49
2.2.1.6.	Полублестящие покрытия.....	49
2.2.1.7.	Композиционные покрытия.....	50
2.2.1.8.	Чёрные никелевые покрытия.....	50
2.2.1.9.	Электролиты никелирования с фактурой «велюр».....	51
2.2.1.10.	Износостойкие никелевые покрытия.....	51
2.3.	ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ.....	51
2.4.	ЭЛЕКТРОЛИТЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ.....	53
2.4.1.	Сернокислые электролиты никелирования.....	54
2.4.1.1.	Назначение компонентов и обоснование их концентрации.....	55
2.4.1.2.	Катодный процесс.....	65
2.4.1.3.	Анодный процесс.....	68
2.4.1.4.	Влияние параметров осаждения на свойства никелевых покрытий.....	73
	Влияние кислотности электролита и плотности тока.....	73
	Влияние катодной плотности тока.....	76
	Влияние анодной плотности тока.....	77
	Влияние температуры.....	77
	Влияние перемешивания.....	78
	Влияние примесей.....	79
2.5.	НИКЕЛИРОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ.....	82
2.6.	НИКЕЛИРОВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ.....	83
2.7.	ЧЁРНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ.....	84
2.8.	ОЧИСТКА ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ.....	85
2.9.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	90
<b>3.</b>	<b>АНОДНАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЯ.....</b>	<b>95</b>

3.1.	МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНОГО СЛОЯ ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ.....	95
3.2.	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ .....	100
3.3.	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ	103
3.3.1.	Механический способ.....	103
3.3.2.	Химический способ .....	104
3.3.3.	Электрохимический способ .....	104
3.4.	ОКРАШИВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ.....	108
3.5.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	111
3.5.1.	Подготовка алюминиевых образцов .....	112
3.6.	ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ.....	112
3.7.	АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ.....	114
3.8.	ОКРАШИВАНИЕ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ .....	115
3.8.1.	Окрашивание неорганическими соединениями .....	115
3.8.2.	Электрохимическое окрашивание на переменном токе .....	116
3.8.3.	Испытания оксидной плёнки .....	117
<b>4.</b>	<b>НИКЕЛИРОВАНИЕ ЛЁГКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ.....</b>	<b>118</b>
4.1.	СПОСОБЫ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ.....	119
4.1.1.	Осаждение покрытий на подслое химически осаждённого металла.....	119
4.1.2.	Осаждение никелевых покрытий после предварительного оксидирования алюминия.....	126
4.1.3.	Непосредственное никелирование алюминия .....	129
4.2.	ОСОБЕННОСТИ НИКЕЛИРОВАНИЯ ТИТАНА .....	134
4.3.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	135

<b>5.</b>	<b>ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ .....</b>	<b>140</b>
5.1.	Сущность процесса .....	140
5.2.	Влияние состава раствора и режимов процесса на скорость восстановления никеля .....	146
5.3.	Свойства химических никелевых покрытий.....	153
5.4.	Регенерация и корректирование растворов химического никелирования.....	154
5.5.	Никелирование из растворов, содержащих борогидрид .....	158
5.6.	Достоинства и недостатки химического способа нанесения никелевых покрытий.....	160
5.7.	Оборудование для процесса химического никелирования.	161
5.8.	Экспериментальная часть.....	163
<b>6.</b>	<b>ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА .....</b>	<b>167</b>
6.1.	Специальные термины в гальванопластике .....	168
6.2.	Модели в гальванопластике.....	169
6.3.	Создание электропроводящих слоёв на моделях .....	171
6.4.	Электролиты в гальванопластике .....	172
6.5.	Технология изготовления крупногабаритных гальванопластических копий .....	173
6.6.	Экспериментальная часть.....	175
<b>7.</b>	<b>ФОСФАТИРОВАНИЕ .....</b>	<b>179</b>
7.1.	Механизм образования фосфатных плёнок .....	180
7.1.1.	Влияние состава раствора и режимов фосфатирования .....	185
7.2.	Структура и цвет фосфатных покрытий.....	196
7.3.	Толщина фосфатных плёнок .....	196
7.4.	Продолжительность фосфатирования .....	197
7.5.	Корректировка раствора ванн фосфатирования.....	197

7.6.	ФОСФАТИРОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ И ЛЁГКИХ МЕТАЛЛОВ .....	198
7.7.	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ .....	198
7.8.	СНЯТИЕ ФОСФАТНЫХ ПЛЁНОК .....	199
7.9.	ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ.....	199
7.10.	ВАННЫ ФОСФАТИРОВАНИЯ.....	199
7.11.	УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМА .....	201
7.12.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	201
<b>8.</b>	<b>ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ.....</b>	<b>205</b>
<b>9.</b>	<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>206</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 240302.65 «Технология электрохимических производств» всех форм обучения и для студентов направления подготовки 240100.62 «Химическая технология» всех форм обучения.

В учебном пособии изложены теоретические основы нанесения широко применяемых в промышленности гальванохимических защитно-декоративных покрытий. Пособие позволит частично восполнить дефицит учебной и научно-технической литературы, учитывающей последние достижения отечественных и зарубежных разработчиков технологий гальванохимических процессов. В учебное пособие включено описание лабораторных работ, представляющих все основные разделы функциональной гальванотехники, изучающей технологию нанесения широкого спектра защитно-декоративных металлопокрытий.

Каждая работа содержит: краткое введение; подробную теоретическую часть, в которой рассматриваются сущность технологических процессов, технологические особенности, проблемы изучаемого вопроса, методика проведения экспериментальной работы, вопросы для самоконтроля – проверки знаний и контроля понимания материала при самостоятельной работе, список необходимой литературы.

Данное пособие может быть полезным при подготовке к коллоквиумам в первую половину семестра, когда лекционный материал ещё не начитан, а также в дополнение к лекционному материалу.

Пособие может быть использовано для самостоятельной подготовки по дисциплинам «Функциональная гальванотехника» и «Функциональная гальваностегия для бакалавров направления подготовки 240100.62 «Химическая технология» (профили «Функциональная гальванотехника», «Коррозия и защита металлов»).



## 1. ЦИНКОВАНИЕ

Цинковые покрытия являются самыми распространёнными защитными гальваническими покрытиями. По объёму производства примерно половину всех гальванопокрытий покрытий составляют цинковые покрытия.

Цинк является электроотрицательным металлом, его стандартный потенциал равен  $-0,76\text{ В}$ . Благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на цинке катодный выход по току цинка может достигать 98 %. Необходимо отметить, что такой высокий выход по току цинка возможен при температурах не выше  $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это связано с тем, что с увеличением температуры перенапряжение выделения водорода на цинке резко падает.

Благодаря высокой электроотрицательности цинка в гальванопаре «цинк-железо» цинковое покрытие является анодом и надёжно защищает стальные изделия от коррозии. Даже в том случае, если на оцинкованных деталях есть царапины и небольшие оголённые участки, стальные изделия защищены достаточно эффективно. Протекторное действие цинка обуславливает также защиту от коррозии непокрытой резьбы гаек, если они навинчены на оцинкованные болты. Тонкие цинковые покрытия достаточно пластичны, они хорошо выдерживают развальцовку, изгибы, вытяжку.

В результате воздействия влажного воздуха, содержащего углекислый газ, сернистые соединения, хлориды, сульфаты и некоторые другие вещества, на поверхности цинка образуются светло-серые продукты коррозии в виде основных солей цинка  $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ , а также солей более сложного состава.

Продукты коррозии цинка, заполняя поры в покрытии, тормозят коррозионный процесс и этим улучшают защитные свойства покрытий. Скорость разрушения цинкового покрытия зависит от условий эксплуатации изделий и в промышленных районах составляет около  $1,0 \div 1,5\text{ мкм}$  в

год. Защитное действие цинковых покрытий заметно ослабляется во влажной атмосфере, содержащей органические соединения.

Толщина цинковых покрытий зависит от условий эксплуатации.

Условия эксплуатации	Минимальная толщина покрытия	Обозначение покрытия
В отапливаемых помещениях (УХЛ-4)	6 мкм	Ц6Хр
В неотапливаемых помещениях (УХЛ-3)	15 мкм	Ц15Хр
Под навесом (УХЛ-2)	18 мкм	Ц18Хр
На открытом воздухе (УХЛ-1)	24÷36 мкм	Ц24Хр

При выборе толщины покрытия для мелких резьбовых крепежных деталей необходимо учитывать условия свинчиваемости. Толщина слоя цинка на резьбовых деталях с шагом до 0,8 мм принимается 3÷6 мкм, для деталей с шагом более 0,8 мм – 9÷12 мкм.

В настоящее время благодаря разработке высокоэффективных блескообразующих добавок многие электролиты цинкования позволяют получать блестящие цинковые покрытия, по внешнему виду мало уступающие блестящим никелевым покрытиям. По этой причине цинковые покрытия, полученные из современных электролитов, можно отнести к группе защитно-декоративных покрытий.

## **1.1. Электролиты цинкования**

Электролиты цинкования прежде всего различаются наличием и видом комплексообразователя и, соответственно, величиной катодной поляризации, оказывающей большое влияние на качество покрытия и рассеивающую способность. Чем больше величина катодной поляризации, тем более мелкозернисты и равномерны по толщине осаждаемые покрытия.

Наибольшее распространение в промышленности получили кислые, цианистые, аммиакатные и цинкатные электролиты.

Выбор электролита для промышленного применения производится с учетом требований, предъявляемых к качеству покрытий, производительности электролитов, сложности рельефа деталей, а также допустимости применения токсичных и экологически вредных соединений.

### ***1.1.1. Кислые электролиты***

В состав кислых электролитов входят:

- соли цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ );
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  (вводятся для повышения электропроводности);
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (вводятся для поддержания рН электролита).

В кислых электролитах цинк находится в форме простого гидратированного катиона ( $\text{Zn}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Вследствие отсутствия комплексов катодная поляризация в таких электролитах невелика, рассеивающая способность довольно низкая, осадки получают крупнокристаллическими.

Выход по току цинка достаточно высокий (95÷98 %), что также является следствием отсутствия комплекса и высоким перенапряжением выделения водорода на цинке.

Кислые электролиты рекомендуются для покрытия деталей только простой формы (листов, проволоки) и имеют достаточно широкое применение на металлургических комбинатах.

К достоинствам кислых электролитов следует отнести:

- высокий выход по току;
- простота и стабильность состава;
- дешевизна электролита;
- относительно низкая экологическую опасность;
- возможность покрывать листовую сталь с одной стороны без изоляции другой стороны.

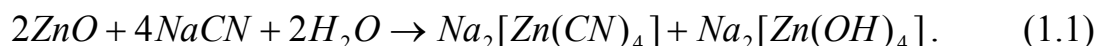
Необходимо отметить, что благодаря введению в электролит современных высокоэффективных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и блескообразователей удастся несколько увеличить катодную поляризацию и сделать эти электролиты пригодными для покрытия деталей более сложной конфигурации.

### **1.1.2. Цианистые электролиты**

Примерный состав цианистых электролитов:

- $\text{ZnO} \approx 10 \div 50$  г/л;
- $\text{NaCN} \approx 20 \div 100$  г/л;
- $\text{NaOH} \approx 60 \div 80$  г/л;
- блескообразующие добавки  $\approx 3 \div 8$  г/л;
- режимы:  $i_k = 1 \div 5$  А/дм<sup>2</sup>;  $t^\circ \approx 15 \div 50$  °С, ВТ  $\approx 50 \div 80$  %.

При растворении оксида цинка в растворе цианистого натрия имеет место следующая реакции:



Образующийся по реакции 1.1 цианистый комплекс  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  является одним из самых прочных комплексных соединений цинка. Константа устойчивости этого комплекса равна:  $K_y \approx 10^{18}$ . Константа устойчивости цинкатного комплекса  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  на два порядка меньше и равна  $K_y \approx 10^{16}$ . По этой причине при избытке в электролите цианистого натрия цинкатный ион разрушается и образуется более прочный цианистый комплекс  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ .



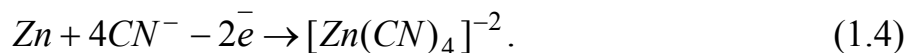
Из реакции 1.2 видно, что для того, чтобы в цианистых электролитах весь цинк всегда находился в цианистом комплексе, необходимо присутствие избытка свободного циана (ниже будет показано, что избыток свободного циана необходим ещё и для правильной работы цинковых анодов).

На катоде комплексный анион  $[Zn(CN)_4]^{-2}$  восстанавливается по реакции 1.3:



В том случае, если в электролите свободного циана недостаточно и в растворе имеются менее прочные цинкатные комплексы, то в первую очередь на катоде будут восстанавливаться цинкатные ионы  $[Zn(OH)_4]^{-2}$  и в результате качество осадка может быть несколько ниже.

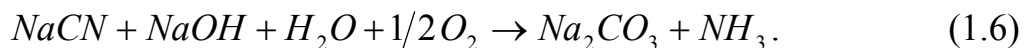
На аноде цинк растворяется по реакции 1.4:



Кроме того, на аноде возможны и побочные процессы, например окисление циана:



При недостатке в электролите свободного циана цинковые аноды склонны к пассивации вследствие образования малорастворимого соединения  $Zn(CN)_2$ . В результате пассивации на аноде становится возможным выделение кислорода и как следствие окисление циана химически:



В цианистых электролитах всегда имеется значительное количество гидроксида натрия. Гидроксид натрия необходим для того, чтобы предотвратить гидролиз цианистых солей:



Из реакции 1.7 видно, что в отсутствии щёлочи равновесие реакции смещено вправо и в результате ***в атмосферу цеха будет выделяться чрезвычайно токсичный цианистый водород (синильная кислота).***

Благодаря очень высокой прочности цианистого комплекса катодная поляризация при выделении цинка достигает максимальных значений, поэтому качество и равномерность по толщине цинковых покрытий, полученных в цианистых электролитах, наивысшие.

Вместе с тем, следует отметить, что в цианистых электролитах из-за высокой катодной поляризации на катоде совместно с разрядом ионов цинка происходит достаточно интенсивный разряд водородных ионов, что приводит к снижению выхода по току цинка до 50÷80 %.

Выход по току цинка в цианистых электролитах зависит от плотности тока и снижается с его ростом. Это обстоятельство благоприятно сказывается на рассеивающей способности цианистых электролитов.

Таким образом, в цианистых электролитах удается получать очень качественные мелкокристаллические осадки с высокой рассеивающей способностью. Цианистые электролиты используются для покрытия деталей наиболее сложной формы.

Наряду с несомненными достоинствами цианистые электролиты обладают и рядом существенных недостатков:

- исключительно высокая токсичность;
- сильное наводороживание стальных деталей, обусловленное интенсивным выделением водорода;
- необходимость использования специальной и дорогой технологии для обезвреживания цианосодержащих сточных вод;
- необходимость специальных охраняемых помещений для хранения цианистых солей;

- склонность к поглощению  $\text{CO}_2$  из воздуха (карбонизация);
- необходимость отдельной системы вытяжной вентиляции.

### ***1.1.3. Слабокислые электролиты***

В шестидесятые годы в промышленности начали применяться слабокислые электролиты блестящего цинкования на основе хлоридов цинка, работающие в диапазоне pH 4,5÷6,5.

Существуют два принципиально различных типа электролитов: один из них охватывает электролиты, содержащие в своём составе соединения аммония, другой объединяет безаммонийные электролиты. В состав обоих электролитов входят хлориды.

#### ***1.1.3.1. Безаммонийные хлоридные электролиты***

Безаммонийные хлоридные электролиты аналогичны простым кислым электролитам, но обладают лучшими технологическими характеристиками за счет применения эффективных блескообразующих добавок.

Выход по току в слабокислых электролитах, как и простых кислых, достаточно высок и составляет 95÷98 %, но рассеивающая способность существенно выше чем в простых кислых электролитах и определяется типом функциональных добавок.

Блескообразующие добавки к слабокислым электролитам чаще всего представляют собой композицию, состоящую из двух веществ.

Первым компонентом является растворимое в электролите неионогенное ПАВ (эмульгатор). Функциональное действие этого компонента проявляется в увеличении катодной поляризации и поляризуемости при разряде ионов цинка и расширении диапазона плотностей тока, при которых осаждаются мелкокристаллические осадки цинка, а также в способности эмульгировать некоторые труднорастворимые вещества, выполняющие роль блескообразователей.

Вторым компонентом является собственно блескообразователь из ряда, например, производных ароматических альдегидов или некоторых других веществ. Такие вещества не растворяются в электролите, но могут образовывать эмульсию, стабилизируемую первым компонентом – неионогенным ПАВ.

Оба компонента в разной степени оказывают ингибирующее действие на катодный процесс: эмульгатор – в большей степени, блескообразователь – в меньшей. Только совокупное действие обоих компонентов в слабокислых электролитах способствует осаждению цинка с заметной поляризацией и поляризуемостью, что улучшает рассеивающую способность и позволяет получать блестящие мелкокристаллические покрытия.

В коммерческих вариантах добавки обозначаются весьма произвольно. Например, добавка «А» и добавка «Б» или «Смачиватель» и «Блескообразователь».

Первый компонент называют также «Носитель», «Эмульгатор», «Стабилизатор».

В некоторых случаях предлагается единая добавка, которая представляет смесь двух или нескольких компонентов.

При выборе добавок следует учитывать специфические свойства функциональных добавок и их влияние на качественные показатели в целом, а именно:

- при повышении температуры электролита (выше 35–40 °С) стабильность эмульсии уменьшается, и качество покрытий ухудшается. Разработчики обычно указывают температуру, выше которой эмульсия нестабильна;
- если концентрация ПАВ в электролите высокая, то это может привести к обильному вспениванию электролита при воздушном перемешивании;



– высокая концентрация ПАВ делает электролит проблемным в экологическом отношении и в части очистки сточных вод.

Недостатки слабокислых электролитов:

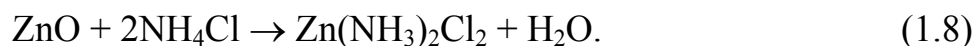
- не очень высокая РС;
- высокая агрессивность электролита по отношению к стали и, как следствие, загрязнение электролита ионами железа из-за коррозии упавших на дно стальных деталей;
- опасность развития коррозии в щелевых зазорах при нанесении покрытий на детали с точечными сварными соединениями;
- необходимость применения химически стойкого оборудования.

### ***1.1.3.2. Аммиакатные электролиты***

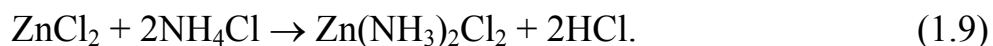
В состав аммиакатных электролитов цинкования входят:

- оксид цинка (ZnO) или цинковые соли (ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>);
- аммиак (NH<sub>4</sub>OH) и аммониевые соли (NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- блескообразующие добавки.

Оксид цинка в избытке хлорида аммония растворяется с образованием аммиакатного комплекса:



Хлорид цинка в избытке хлорида или сульфата аммония даёт аналогичный комплекс, например:



Благодаря высокой концентрации аммониевых солей (200–250 г/л), электропроводность аммиакатных электролитов на 30÷40 % выше, чем у цианистых. Повышенная электропроводность приобретает особое значе-

ние при покрытии деталей в барабанах и колоколах, так как появляется возможность ведения процесса при меньшем напряжении на ванне, что позволяет избежать необходимости охлаждения электролита.

Максимальная константа устойчивости аммиакатных комплексов равна  $3,5 \cdot 10^{10}$  (константа устойчивости цианистого комплекса равна:  $K_y \approx 10^{18}$ ), поэтому процесс осаждения цинка протекает с несколько меньшей поляризацией, чем в цианистых электролитах. Но благодаря высокой электропроводности рассеивающая способность этих электролитов достаточно велика.

Блескообразующие добавки, разработанные для аммиакатных электролитов, аналогичны добавкам для слабокислых хлоридных электролитов. Высокоэффективные блескообразующие добавки в совокупности с достаточно прочным аммиакатным комплексом позволяют получать качественные цинковые покрытия с очень высокой степенью блеска.

Выход по току в аммиакатных электролитах достигает 98 %, поэтому наводораживание стальных деталей незначительно, что имеет большое значение при покрытии тонкостенных высоконапряжённых термообработанных деталей, особенно пружин.

Отличительной особенностью аммиакатных электролитов является то, что в аммиакатных электролитах перенапряжение выделения водорода на углероде существенно выше, чем в других электролитах. По этой причине в аммиакатных электролитах значительно легче покрывается чугун и стальные цементированные детали, тогда как в других электролитах при покрытии деталей с высоким содержанием углерода возникают проблемы, связанные с очень низким выходом по току.

Несмотря на столь неоспоримые достоинства аммиакатных электролитов, в настоящее время наблюдается тенденция к их замене. Это связано с тем, что аммиакатные электролиты обладают рядом очень серьезных недостатков.

#### Недостатки аммиакатных электролитов:

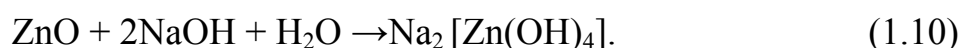
- *исключительно высокая коррозионная агрессивность* по отношению к оборудованию и упавшим на дно ванны деталям. Высокая агрессивность обусловлена высоким содержанием ионов аммония и ионов хлора;
- *снижение эффективности работы очистных сооружений*. Пажубное влияние аммонийных ионов на работу очистных сооружений объясняется тем, что при попадании их в сточные воды находящиеся там тяжелые металлы связываются в прочные аммиакатные комплексы, неспособные полностью гидролизироваться и выпадать в осадок при реагентном способе очистки;
- *склонность к загрязнению примесями*. Вследствие высокой коррозионной агрессивности, электролит быстро загрязняется примесями металлов. Большинство примесей не могут быть полностью удалены из ванны в процессе очистки из-за комплексообразования с аммиаком.

#### **1.1.4. Цинкатные электролиты**

Примерный состав цинкатных электролитов:

- оксид цинка,  $\text{ZnO} \approx 10$  г/л;
- едкий натр,  $\text{NaOH} \approx 100$  г/л;
- ПАВ, блескообразующие добавки.

В цинкатных электролитах цинк находится в виде комплексных анионов  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , образующихся при растворении оксида цинка в избытке  $\text{NaOH}$ :



Константа устойчивости цинкатного комплекса  $\approx 10^{16}$ , что близко к соответствующей величине для цианистого комплекса ( $\approx 10^{18}$ ), поэтому, казалось бы, на катоде должны получаться мелкокристаллические, плот-

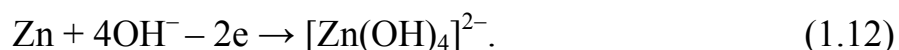
ные и качественные осадки, но, к сожалению, этого не происходит. Несмотря на высокую катодную поляризацию, цинк в отсутствие ПАВ на катоде выделяется в виде рыхлого губчатого осадка. Введение в электролит даже небольших количеств ПАВ позволяет получать очень качественные мелкокристаллические осадки.



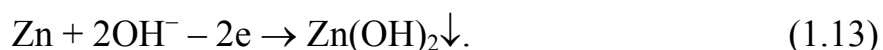
Цинкатные электролиты, также как и аммиакатные, отличаются высокой электропроводностью, это связано с тем, что концентрация NaOH в цинкатных электролитах, как правило, не ниже 100 г/л.

Выход по току в цинкатных электролитах зависит от плотности тока, причем с ростом плотности тока наблюдается очень сильное снижение выхода по току. Это обстоятельство благоприятно сказывается на рассеивающей способности электролита и обуславливает рассеивающую способность, сопоставимую с рассеивающей способностью цианистых электролитов.

Нормальное протекание анодного процесса (1.12) требует высокой концентрации свободной щелочи.



Как видно из реакции 1.12, на каждый ионизирующийся атом цинка в прианодном слое электролита должно приходиться, как минимум, четыре иона  $\text{OH}^-$ . При достаточно высоких анодных плотностях тока концентрация ионов  $\text{OH}^-$  вблизи анода уменьшается и может быть существенно ниже, чем в объеме электролита. При недостатке гидроксильных ионов на поверхности анода образуется пленка нерастворимых гидроксидов.



В результате реакции 1.13 аноды пассивируются. В случае пассивации анодов необходимо либо снижать анодную плотность тока, либо повышать концентрацию едкого натра.

Достоинства цинкатных электролитов:

- *отсутствие коррозионной агрессивности по отношению к стали.* Оборудование, трубопроводы, упавшие на дно ванны детали в щелочном электролите пассивны;
- *простота обезвреживания сточных вод.* Ионы цинка легко гидролизуются, поэтому нейтрализация цинка в промывных водах происходит уже в ванне промывки;
- *высокая рассеивающая способность,* обусловленная высокой катодной поляризацией, высокой электропроводностью и падением выхода по току с ростом плотности тока;
- *мелкокристаллическая структура цинковых осадков,* обусловленная высокой поляризацией;
- *электролит легко очищается от примесей.* Примеси гидролизуются и выпадают в осадок непосредственно в ванне цинкования.

Недостатки цинкатных электролитов:

- *Повышенная чувствительность к примесям.* При появлении в электролите даже малых количеств  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  выход по току резко падает, на покрытии появляются черные пятна. Хром и нитраты попадают в ванну цинкования из ванны хроматирования. По этой причине ванны цинкования должны быть установлены так, чтобы исключить попадание в них хрома.

Вследствие высокой концентрации щелочи электролит способен выщелачивать хром из нержавеющей стали, поэтому корпуса ванн, змеевики, насосы, фильтры, трубопроводы нужно изготавливать только из обычной углеродистой стали или чугуна.

Свинец попадает в электролит либо из некачественных анодов, либо из низкосортного оксида цинка.

– *Трудности при покрытии чугуна.* Обусловлены пониженным перенапряжением выделения водорода на чугуне и высокоуглеродистых материалах. Для первоначального прокрытия чугуна используют либо толчок тока, либо анодную обработку в растворе NaOH с последующим цинкованием без промежуточной промывки.

– *Водородная хрупкость.* При работе на повышенных плотностях тока выход по току падает, поэтому при покрытии изделий из высокопрочных сталей и пружин возможно их наводороживание. С целью снятия водородного охрупчивания таких деталей, необходимо проводить операцию обезводороживания путем прогрева при температуре  $180\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов.

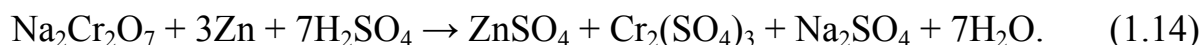
## **1.2. Пассивация цинковых покрытий**

Цинковые покрытия являются надежным средством защиты стали от коррозии, но при повышенной влажности само цинковое покрытие подвергается коррозионному разрушению. Кроме того, свежесажненное блестящее цинковое покрытие быстро тускнеет и очень сильно пачкается. Например, при захвате руками на нем остаются очень контрастные ничем не удаляемые отпечатки пальцев.

Для повышения коррозионной стойкости и сохранения блеска цинковые покрытия всегда подвергают обработке в специальных пассивирующих растворах.

До недавнего времени наиболее широко была распространена хроматная пассивация в растворах, содержащих ионы  $\text{Cr(VI)}$  и серную кислоту ( $\text{pH}$  раствора  $\approx 1,8$ ). Механизм образования пассивных плёнок в хроматных растворах изучен наиболее полно.

Первоначально при пассивации в хроматных растворах происходит окисление цинка ионами шестивалентного хрома по реакции:



Одновременно происходит растворение цинка:



Процесс сопровождается снижением кислотности в поверхностном слое до  $\text{pH} \approx 4$ . Вследствие этого на поверхности происходит гидролиз  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с образованием нерастворимой пленки сложного состава, включающей, гидроксиды цинка, гидроксиды хрома и сложных комплексных соединений, например,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ . Толщина пассивной плёнки в зависимости от назначения и способа получения может составлять от  $0,01 \div 1,5$  мкм.

Скорость образования пассивирующей пленки зависит от кислотности раствора. При пониженной концентрации кислоты скорость реакции 1.14 мала, и поэтому пленка получается слишком тонкой либо вообще не образуется.

При слишком высокой кислотности происходит интенсивное растворение цинкового покрытия по реакциям 1.14 и 1.15, но гидролиза хромовых солей не происходит, и пленка также не образуется.

Таким образом, только при условии постоянной корректировки pH пассивирующего раствора возможно получение качественной пассивной пленки.

Защитные свойства хроматных плёнок обусловлены, главным образом, двумя факторами: барьерными свойствами плёнки, состоящей в основном из труднорастворимых соединений Cr(III), и присутствием в поверхностном слое плёнки водорастворимых соединений Cr(VI), являю-

щихся сильными ингибиторами коррозии цинка.

Шестивалентный хром, присутствующий в поверхностном слое хроматной плёнки, придаёт ей очень важное свойство – способность к «самозалечиванию». Суть самозалечивания проявляется в том, что при появлении небольших поверхностных повреждений плёнки, растворимые соединения хрома под слоем влаги взаимодействуют с цинком и хроматная плёнка частично восстанавливается. Способность хроматных плёнок к самозалечиванию повышает их защитные характеристики в эксплуатации.

В настоящее время из-за повышенной токсичности шестивалентного хрома и трудностей при очистке сточных вод, содержащих шестивалентный хром, хроматную пассивацию стараются не применять. Одной из альтернатив пассивации в растворах шестивалентного хрома Cr(VI) является формирование защитной плёнки на цинке в растворах на основе соединений трёхвалентного хрома Cr(III) – хромитов. В растворах трёхвалентного хрома образуются плёнки, в которых Cr(III) находится в виде стабильных комплексов. Такие плёнки называются хромитными. Растворы для хромирования включают в себя неорганические соли трёхвалентного хрома, кобальта и некоторых других тяжёлых металлов, например, циркония, ванадия, подкисленные азотной, фосфорной или другими кислотами, а также соли, улучшающие технологические свойства растворов. К существенным недостаткам хромитных плёнок следует отнести отсутствие эффекта самозалечивания.

В процессе осаждения покрытий на поверхности матовых и полублестящих цинковых покрытий может образовываться серый налёт, поэтому перед операцией пассивации проводят осветление в растворе  $\text{HNO}_3$ . Из-за растворения цинка в растворе азотной кислоты операция осветления приводит к дополнительным потерям цинка. Для снижения количества операций осветление и пассивацию часто совмещают путем введения азотной кислоты в раствор пассивирования. Для блестящих покрытий процесс ос-



ветления не требуется.

Растворы осветления и пассивирования очень чувствительны к примесям. Попадание в эти ванны даже малых количеств солей меди и других металлов приводит к потемнению цинкового покрытия.

Сушку хромированных цинковых покрытий можно проводить при температуре не выше 55 °С. При более высоких температурах происходит интенсивная дегидратация пассивной пленки, и она разрушается. Хромированные плёнки допускают более высокую температуру сушки.

Кроме того, после сушки детали в течение нескольких часов рекомендуется не перетряхивать. За это время происходит отверждение пассивной пленки, и она становится более устойчивой к истиранию.

Сцепление пассивной пленки проверяют с помощью мягкой карандашной резинки. Плёнка не должна стираться.

Защитные свойства пленки определяют путем нанесения капли раствора уксуснокислого свинца (50 г/л). Время до почернения покрытия под каплей раствора пропорционально коррозионной устойчивости, оно не должно быть менее 60 с. Чёрное пятно появляется вследствие выделения контактного свинца на поверхности цинка.

### **1.3. Особенности нанесения гальванических покрытий в барабанах**

Условия формирования покрытия на деталях во вращающихся барабанах существенно отличаются от условий электроосаждения на подвесках.

Основное отличие заключается в том, что при покрытии деталей насыпью в барабанах или колоколах большая доля тока приходится на детали, находящиеся на поверхности загрузки и на те, которые находятся вблизи перфорированных стенок. На детали, находящиеся в глубине загрузки,

ток практически не попадает, так как они экранированы поверхностными деталями.

Нетрудно представить, что чем больше загрузка, тем меньше доля деталей, находящихся на поверхности, и тем выше плотность тока, приходящаяся на поверхностные детали.

В барабанах средняя расчетная плотность тока значительно ниже, чем плотность тока, рекомендуемая для покрытия деталей на подвесках. Как правило, плотности тока в барабанах ниже, чем на подвесках в 2–3 раза.

Расчетная плотность тока в барабанах обычно не превышает  $1 \div 1,5 \text{ А/дм}^2$ . Но даже при таких низких средних плотностях тока реальная плотность тока на поверхностных деталях может превышать  $10 \text{ А/дм}^2$ .

При покрытии деталей в барабанах, вследствие их пересыпания, для каждой конкретной детали имеет место как бы импульсный режим тока. Частота пульсации тока зависит от скорости вращения барабана, а интенсивность импульсов тока зависит от величины загрузки и плотности тока.

Состав электролита, используемый в барабанных ваннах, идентичен составу электролита в подвесочных ваннах, но концентрация ионов металла может быть ниже, чем в подвесочных ваннах. Низкие концентрации основной соли в барабанных ваннах вполне допустимы, так как при интенсивном перемешивании и коротких импульсах тока низкая концентрация разряжающихся ионов не приводит к диффузионным ограничениям, в то время как эффект от снижения уноса солей металла с деталями из разбавленных растворов получается довольно существенный. А вот концентрацию компонентов, обеспечивающих высокую электропроводность ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), при составлении электролитов для барабанных ванн стараются увеличить. Это делается с целью снижения падения напряжения в электролите и в перфорации барабана.

Еще одной особенностью покрытия деталей в барабанах является истирание наносимого на детали покрытия вследствие трения их друг о дру-

га. Для учёта этого явления при расчете времени покрытия вводится коэффициент, увеличивающий расчетное время на  $5 \div 30$  %. Для мягких покрытий (олово, цинк) коэффициент истирания принимается максимальным  $K_{\text{истир.}} = 1,3$ . Для износостойких покрытий (хром, никель) коэффициент истирания либо не вводят, либо принимают минимальное значение  $K_{\text{истир.}} = 1,05$ .

Коэффициент истирания зависит не только от износостойкости покрытия, но и от массы загрузки, определяющей прижим деталей друг к другу. Кроме того, истирание зависит от наличия острых кромок, способствующих истиранию.

По этой причине величина коэффициента истирания принимается различной в каждом конкретном случае и на практике может быть определена по фактической толщине покрытия.

Обычно эффект истирания рассматривается как нежелательное явление, но в нём есть и положительная сторона. Дело в том, что истирание покрытия происходит только на выступающих частях деталей, т. е. как раз там, где толщина покрытия за счёт низкой рассеивающей способности электролитов получается наибольшая. Таким образом, истирание способствует выравниванию покрытия по толщине. Кроме того, при трении деталей происходит галтовка, в результате которой покрытие становится более гладким и плотным.

Вместе с тем, необходимо отметить, что истирание металла деталей приводит к ускоренному загрязнению электролита ионами металла покрываемых деталей, а истирание цинкового покрытия – к пересыщению электролита по ионам цинка. Необходимо иметь в виду, что истирание цинкового покрытия происходит не только в ванне цинкования, но и во всех последующих ваннах, включая операции промывки и пассивации.

Следующей особенностью покрытия деталей в барабанах является трудность покрытия тонкостенных плоских деталей и деталей типа витых пружин. Тонкостенные плоские детали нередко слипаются и в результате

этого внутренняя поверхность слипшихся деталей не покрывается. Иногда для разбивки слипшихся деталей к ним добавляют более тяжелые детали другой формы.

Витые пружины и детали, имеющие отверстия, крючки или другие зацепы, сцепляются между собой в единый комок, в котором внутренние детали не покрываются. Кроме того, после покрытия их бывает очень трудно расцепить.

### ***1.3.1. Определение величины единичной загрузки***

В литературе встречаются указания, что максимальная равномерность покрытия достигается при загрузке барабана на 40 % от его объема. На практике такие рекомендации соблюдаются очень редко.

При определении величины единичной загрузки лучше исходить не из степени заполнения барабана деталями, а из реальной поверхности загружаемых деталей. Этот фактор имеет большое значение, когда удельная поверхность деталей (поверхность детали на единицу её объема или массы,  $\text{м}^2/\text{дм}^3$ ,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ) велика. Высокая удельная поверхность характерна для мелких, плотно укладываемых деталей с резьбой (гайки, винты, шурупы и др.).

При 40 %-ной загрузке барабана мелкими деталями, обладающими высокой удельной поверхностью, токовая нагрузка и напряжение становятся слишком велики, что может привести к перегреву электролита. Кроме того, чрезмерная загрузка барабана мелкими деталями, как было показано ранее, приводит к слишком большой плотности тока на поверхностных деталях.

Большее значение имеет не процентное заполнение барабана, а *абсолютная толщина слоя деталей* в барабане. Поэтому в барабанах малого диаметра процентный объемный коэффициент загрузки может быть значительно выше и действительно достигать 40 %. В промышленных барабанах объемный коэффициент загрузки, как правило, не превышает 30 %, а при покрытии гаек и болтов 20÷25 %.

При определении единичной загрузки следует учитывать также и механическую прочность барабана. Этот фактор учитывается при определении единичной загрузки для деталей с высокой удельной насыпной массой, кг/дм<sup>3</sup>.

При покрытии деталей в электролитах, в которых аноды склонны к пассивации, необходимо учитывать трудности размещения в ванне анодов с поверхностью, соответствующей высокой площади единичной загрузки. В этом случае рекомендуется либо снижать единичную загрузку, либо применять насыпные аноды.

Следует иметь в виду, что чрезмерно высокая единичная загрузка барабана не приведёт к увеличению производительности. Дело в том, что при большой единичной загрузке увеличивается только толщина слоя деталей в барабане, а количество покрываемых поверхностных деталей практически не изменяется. При этом частота очередного выхода деталей из глубины загрузки на поверхность в зону покрытия будет снижаться, а токовые импульсы будут слишком редкие и сильные.

### ***1.3.2. Частота вращения барабана***

Оптимальная частота вращения барабана составляет 5÷15 об/мин. При более низкой частоте вращения перемешивание ухудшается, а длительность импульса тока увеличивается, поэтому на поверхностных деталях могут возникать диффузионные ограничения. Более высокая скорость вращения приводит к увеличению истирания как покрытия, так и внутренней поверхности барабана.

## 1.4. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть включает в себя:

- расчет времени нанесения покрытия;
- расчет единичной загрузки;
- исследование электролита в ячейке Хулла и корректировку электролита (выполняется при необходимости);
- подготовку поверхности деталей, исходя из характера и количества загрязнений;
- нанесение покрытия;
- пассивацию цинковых покрытий;
- сушку деталей;
- определение толщины и качества покрытия, расчет выхода по току;
- определение стойкости пассивной пленки.

### Расчет времени нанесения покрытия

Время нанесения покрытия  $\tau$  (ч) рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho}{i \cdot K_9 \cdot BT} \cdot K, \quad (1.16)$$

где  $\delta$  – толщина покрытия, см;

$\rho$  – плотность цинка, г/см<sup>3</sup>;

$i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;

$K_9$  – электрохимический эквивалент цинка, г/А · ч;

$BT$  – выход по току;

$K$  – коэффициент, учитывающей истирание (для малого лабораторного барабана  $K = 1,1$ ).

Режимы покрытия выбираются студентом и согласовываются с преподавателем.

### Подготовка поверхности деталей

Технология очистки поверхности деталей от жировых загрязнений определяется количеством жировых загрязнений и их видом.

При сильной загрязненности деталей рекомендуется провести предварительное химическое обезжиривание в отдельной емкости в горячем щелочном растворе. Дальнейшая обработка проводится непосредственно в барабане в ваннах линии никелирования по схеме: электрохимическое обезжиривание – горячая промывка – травление – холодная промывка.

Длительность операций нужно выбрать, исходя из степени загрязненности поверхности.

### Нанесение покрытия

Покрытие проводится в барабане в специальной полипропиленовой ванне. Величина тока рассчитывается по формуле:

$$I = S_{e.з.} \cdot i, \quad (1.17)$$

где  $i$  – технологическая плотность тока, А/дм<sup>2</sup>.

Барабан с загруженными деталями закрывается и погружается в ванну цинкования на глубину приблизительно 3/4 высоты барабана. Контакт токоподвода от катода присоединяется к отрицательной клемме выпрямителя и включается привод барабана. После начала вращения барабана включается выпрямитель с предварительно установленными параметрами работы (см. соответствующую инструкцию).

**ВНИМАНИЕ!** Привод вращения барабана осуществляется с помощью электродвигателя напряжением 220 В. При включении двигателя барабана прикасаться к барабану и ванне запрещается. Запрещается оставлять без присмотра вращающийся барабан. В случае остановки барабана немедленно отключить его от сети.

По истечении установленного времени цинкования выпрямитель автоматически выключается и подаёт звуковой сигнал. Далее звуковой сигнал выключается кнопкой «OFF» и отключается привод вращения барабана. Детали над кюветой высыпаются в специальную перфорированную корзинку и промываются.

### **Пассивация цинковых покрытий. Сушка**

Пассивация проводится в корзинке путем погружения в пассивирующий раствор. Время пассивации зависит от состава пассивирующего раствора и обычно составляет 20÷40 секунд. В процессе пассивации корзинку с деталями рекомендуется периодически 2–3 раза легко встряхивать.

После пассивации следует тщательная промывка и сушка в сушильном шкафу при температуре 50÷55 °С.

### **Определение толщины и качества покрытия**

Среди покрытых высушенных деталей выбираются 2–3 детали и взвешиваются. Затем цинковое покрытие снимается в ванне травления в растворе серной кислоты. Прекращение выделения водорода свидетельствует о том, что весь цинк с детали снят. Далее детали промываются водой, сушатся и взвешиваются. По разности масс покрытой детали и детали после снятия цинка рассчитывается толщина покрытия. Если на поверхности деталей имеются хотя бы небольшие плоские участки, толщину покрытия можно измерить с помощью прибора и сравнить с расчетной.

Качество покрытия определяется визуально.

### **Определение стойкости пассивной плёнки**

Качество пассивной пленки определяется капельной пробой (50 г/л кислого раствора уксуснокислого свинца).

При качественной хроматной пленке черное пятно контактного свинца должно появиться не ранее, чем через 60 с.



## 2. НИКЕЛИРОВАНИЕ

### 2.1. Физико-химические свойства никеля

Никель – пластичный металл серебристо-белого цвета с желтоватым оттенком. Плотность никеля составляет –  $8,9 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Никель обладает высокой коррозионной стойкостью в самых различных средах. Скорость коррозии никеля при эксплуатации в условиях умеренно холодного климата (УХЛ-4, УХЛ-3) очень низка и составляет менее  $10^{-3} \text{ мм/год}$ . В промышленной атмосфере, содержащей  $\text{SO}_2$ , скорость коррозии никеля выше, при этом наблюдается потускнение никеля вследствие образования на его поверхности пленки основного сульфата никеля  $m\text{NiSO}_4 \cdot n\text{Ni(OH)}_2$ .

В растворах щелочей любых концентраций и даже в их расплавах при температурах вплоть до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  никель коррозионностоек. Серная и соляная кислоты растворяют никель очень медленно, многие органические кислоты действуют на никель лишь после длительного контакта с ним. В концентрированной азотной кислоте никель пассивируется. Никель довольно легко растворяется только в разбавленной азотной кислоте.

Твёрдость никелевых покрытий достигает  $4 \text{ МПа}$ , что выше, чем у кадмиевых, цинковых и оловянных покрытий.

Никель является довольно сильным аллергеном. По этой причине не рекомендуется наносить никелевые покрытия на изделия, которые могут соприкасаться с кожей человека.

### 2.1.1. Пассивность никеля

Стандартный потенциал никелевых покрытий  $E_{Ni^{2+}/Ni}^0$  равен  $-0,25$  В.

На воздухе чистый никель быстро окисляется с образованием на поверхности беспористой, пластичной, химически стойкой пассивной плёнки, надёжно защищающей его от воздействия различных коррозионных сред.

На влажной поверхности свежесосаждённого электролитического никеля пассивные плёнки образуются относительно медленно. Это связано с тем, что плёнка электролита, находящаяся на поверхности никеля, существенно тормозит диффузию атмосферного кислорода к поверхности металла. Скорость пассивации влажного никеля определяется толщиной плёнки жидкости, количеством растворённого в ней кислорода и скоростью его диффузии к поверхности металла. Таким образом, чем меньше толщина плёнки жидкости, тем выше скорость пассивации никеля<sup>1</sup>.

В реальных условиях эксплуатации (нейтральная или слабоокислая среда) благодаря наличию пассивной плёнки на поверхности никеля наблюдается существенный сдвиг *стационарного* потенциала никеля в положительную сторону относительно значения его *стандартного* потенциала. Таким образом, в условиях эксплуатации, когда кислотность среды относительно невелика, в коррозионном отношении никель ведёт себя как благородный металл. По этой причине никелевые покрытия широко применяются в качестве коррозионно-стойких декоративных покрытий.

В щелочных средах сдвиг *стационарного* потенциала никеля может быть настолько большим, что он принимает значение положительнее *стационарного* потенциала меди, которая в аналогичных средах практически не пассивируется. В результате такой «переполюсовки» в коррозионной

---

<sup>1</sup> В связи с этим, при нанесении многослойных никелевых покрытий перенос деталей из ванны в ванну нужно проводить достаточно быстро, чтобы не допустить высыхания поверхностной плёнки воды, которая защищает никель от преждевременной пассивации.

паре двухслойного покрытия медь-никель происходит, казалось бы, маловероятное – электроположительная медь работает как анод, а никель как катод. Необходимо отметить, что такое возможно только в щелочных и нейтральных средах, т. е. в условиях достаточно глубокой пассивации никеля.

Склонность никеля к пассивации следует рассматривать не только как положительное, но и как отрицательное явление.

Положительные аспекты пассивации никеля:

– Наличие пассивной плёнки на поверхности никелевых покрытий обеспечивает им высокую коррозионную стойкость, способствует длительному сохранению блеска и декоративных качеств никелевых покрытий.

– Пассивации никеля, имеющая адсорбционный характер, позволяет существенно увеличить катодную поляризацию и получать качественные мелкокристаллические никелевые покрытия из простых сернокислых электролитов.

***С точки зрения коррозионной стойкости, способность никеля к глубокой пассивации трудно переоценить!***

Отрицательные аспекты пассивации никеля:

Склонность никеля к пассивации вызывает проблемы в процессе его электроосаждения. К таким проблемам можно отнести:

– Пассивация никелевых анодов. Для обеспечения их растворимости в электролит никелирования приходится вводить активирующие добавки – чаще всего это ион хлора.

– Введение активирующих добавок делает никелевый электролит коррозионно-агрессивным как в отношении технологического оборудования, так и в отношении деталей, упавших на дно ванны. Растворение упавших деталей приводит к загрязнению электролита ионами растворившихся металлов.

- Пассивация никелевых покрытий при межоперационных промывках и случайных перерывах тока в процессе электролиза может привести к ухудшению сцепления слоёв при нанесении многослойных покрытий.
- В многослойных медь-никелевых покрытиях при достаточно глубокой пассивации никель является катодом, что, при наличии пор в никелевом покрытии, снижает эффективность коррозионной защиты.

### ***2.1.2. Пористость гальванических никелевых покрытий***

Однослойные гальванические никелевые покрытия обладают высокой пористостью, которая является причиной их относительно низкой защитной способности. Получить совершенно беспористое никелевое покрытие практически невозможно. По мере увеличения толщины покрытий сквозная пористость снижается за счёт частичного перекрытия пор. Полное исчезновение сквозных пор достигается лишь при толщинах покрытия свыше 30 мкм.

*Пористость гальванически осаждённого никеля является, пожалуй, главным и труднопреодолимым недостатком никелевых покрытий*<sup>2</sup>.

Одной из основных причин пористости является кристаллическая неоднородность поверхности основного металла и наличие на ней различного рода дефектов. Кроме того, пористость никелевых покрытий в значительной мере обусловлена высокими внутренними напряжениями, а нередко и питтингом.

---

<sup>2</sup> Практически все гальванические покрытия в той или иной степени бывают пористыми. Самая высокая пористость наблюдается у хромовых покрытий. У медных покрытий пористость невелика.

### ***2.1.3. Внутренние напряжения***

Внутренние напряжения могут приводить либо к растрескиванию покрытия, либо к его вспучиванию. В случае возникновения внутренних напряжений растяжения покрытия обычно растрескиваются, а в случае напряжений сжатия покрытие может отслаиваться и вспучиваться, образуя пузыри. В электролитическом никеле обычно возникают внутренние напряжения растяжения. Покрытия с высокими внутренними напряжениями имеют меньшую пластичность и повышенную хрупкость. Коррозионная стойкость и прочность сцепления напряжённых покрытий с основой также существенно понижаются.

### ***2.1.4. Сцепление никелевых покрытий с основой***

Прочность сцепления никелевого покрытия с основой зависит от очень многих факторов. В общем случае гарантией хорошего сцепления покрытия с основой является тщательная подготовка покрываемой поверхности так, чтобы она была совершенно свободна от посторонних загрязнений и имела хорошо выявленную структуру покрываемого металла.

Наиболее качественное сцепление никелевых покрытий наблюдается с медью и её сплавами. Хорошего сцепления никеля с железной основой достичь значительно труднее. Качественное сцепление никелевых покрытий со стальной основой может быть обеспечено при безупречной подготовке поверхности детали к покрытию, при высоком качестве межоперационных промывок, чистоте электролита и строгом соблюдении режимов электроосаждения.

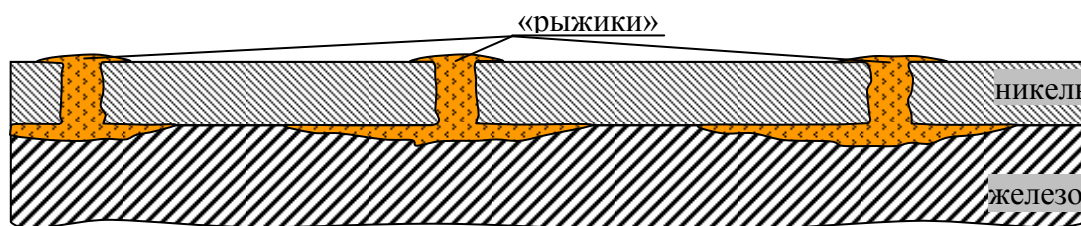
### ***2.1.5. Коррозионно-защитные свойства никелевых покрытий***

В зависимости от величины *стационарного* потенциала металла подложки и состава коррозионной среды в коррозионной паре с другим металлом никелевое покрытие может выполнять роль либо катода, либо анода. Рассмотрим некоторые варианты коррозионного поведения никелевых покрытий:

Никелевые покрытия на стали. Стандартные потенциалы никелевого покрытия составляют  $-0,25$  В, железа  $-0,44$  В. Следовательно, в этой паре никель должен являться катодом, а сталь анодом. При эксплуатации никелированных стальных деталей во влажной атмосфере коррозионная ситуация складывается следующим образом. За счёт глубокой пассивации никеля его стационарный потенциал сильно смещается в положительную сторону (не менее чем на  $500$  мВ) и, таким образом, ещё более удаляется от стационарного потенциала непассивирующегося железа. В результате разницы потенциалов сопряжённых металлов может достигать высоких значений (до  $0,7$  В и более) и коррозионные процессы (окисление железа) проходят с довольно высокой скоростью.

Механизм коррозионного поведения пары никель-железо можно описать следующим образом: при попадании влаги внутрь поры образуется гальванопара, в которой электроотрицательное железо, находящееся на дне поры никелевого покрытия, является анодом и будет интенсивно корродировать. Коррозия железа распространяется не только вглубь стальной основы, но и горизонтально под покрытием. В результате подплёночной коррозии никелевое покрытие теряет связь со стальной основой и способно отслаиваться. Объёмные продукты коррозии железа способствуют отрыву покрытия, кроме того, они выходят сквозь поры наружу и образуют

на поверхности никеля мажущиеся рыжие точки, так называемые «рыжики» (рис. 2.1).



*Рис. 2.1. Схема коррозионного разрушения никелевых покрытий на стальных деталях*

Гальваникам хорошо известно, что при выдержке на воздухе влажного, плохо отмытого от электролита пористого никелевого покрытия толщиной менее шести микрон детали желтеют уже в процессе сушки и к моменту высыхания на поверхности появляется тонкая мажущаяся рыжеватая плёнка продуктов коррозии железа.

Коррозионные исследования и опыт эксплуатации показывают, что однослойное никелевое покрытие способно защищать железо лишь при условии полной беспористости, что, к сожалению, достижимо только при очень большой толщине никелевого осадка. Поэтому на практике однослойные никелевые покрытия наносят на стальную основу только в том случае, если изделие эксплуатируется в достаточно лёгких условиях (УХЛ-4, УХЛ-3).

Однослойные никелевые покрытия на медной основе. В отличие от гальванопары никель-железо, в паре никель ( $-0,25$  В) – медь ( $+0,34$  В) стационарный потенциал никеля за счёт пассивации в щелочных и нейтральных средах не удаляется, а приближается к потенциалу металла основы – меди. Вследствие этого разница стационарных потенциалов двух сопряжённых металлов оказывается небольшой, а иногда даже равной нулю и поэтому скорость коррозионных процессов в нейтральных и щелочных

средах бывает относительно невысока. Схема коррозионного разрушения пары никель-медь в щелочных и нейтральных средах приведена на рис. 2.2 а.



*Рис. 2.2. Схемы коррозионного разрушения никелевых покрытий.  
а) никелевое покрытие на меди в щелочной и нейтральной средах;  
б) никелевое покрытие на меди в кислой среде*

В том случае, если коррозионная среда кислая и способна разрушить пассивную плёнку на никеле, никелевое покрытие на медной основе будет выполнять роль анода и достаточно надёжно защищать медь от коррозионного разрушения, но сам никель при этом будет корродировать и терять декоративные качества (рис. 2.2 б).

## **2.2. Виды никелевых покрытий и области применения**

Как уже было показано выше, основным достоинством никелевых покрытий является способность никеля к глубокой пассивации с образованием на своей поверхности очень тонкой прозрачной беспористой плёнки, защищающей никель при обычных условиях в течение длительного времени.

Основным недостатком никелевых покрытий является их высокая пористость, резко снижающая защитные свойства никелевых покрытий.

В зависимости от функционального назначения никелевые покрытия бывают однослойными и многослойными, матовыми, полублестящими и блестящими, а также, обладающими другими специфическими функциональными или декоративными свойствами.



Однослойные никелевые покрытия, из-за их высокой пористости и, как следствие, невысокой защитной способности, как правило, наносят на детали, эксплуатируемые в лёгких условиях, например, (УХЛ-4).

При эксплуатации изделий в более жёстких условиях никелевые покрытия наносят не индивидуально, а в составе многослойных покрытий. В качестве дополнительных слоёв могут быть использованы как слои из других металлов, так и никелевые покрытия, осаждённые при различных условиях и, соответственно, имеющие различные электрохимические свойства.

В многослойных покрытиях каждый слой выполняет свои дополнительные функции, восполняющие недостатки простых однослойных никелевых покрытий.

### ***2.2.1. Многослойные покрытия***

#### ***2.2.1.1. Двухслойное покрытие медь-никель на стали***

Для обеспечения более надёжной электрохимической защиты стальных деталей никель часто осаждают на подслое меди, предварительно нанесённый на сталь. Как было показано выше, защитный эффект достигается благодаря сближению потенциалов меди и никеля за счёт пассивации никеля.

Медный подслой тормозит коррозионные разрушения ещё и по той причине, что медные покрытия значительно менее пористы, чем никелевые. Кроме того, поры в медном и никелевом покрытии обычно не совпадают, что существенно снижает вероятность возникновения сквозных пор от никеля до железа. При отсутствии сквозных пор в двухслойном покрытии коррозионные процессы проходят по схемам, изображённым на рис. 2.3 а.

Коррозионная стойкость двухслойного медно-никелевого покрытия на железе значительно выше, чем у однослойного никеля, даже при значительно меньшей суммарной толщине медного и никелевого слоёв.

В защиту целесообразности нанесения медного подслоя следует указать и то, что в многослойных защитно-декоративных покрытиях медный подслой способствует улучшению сцепления никеля с основным металлом и позволяет снизить общую себестоимость покрытия, так как стоимость меди в 3–4 раза ниже стоимости никеля.

При совпадении пор в медном и никелевом покрытиях коррозионная ситуация значительно ухудшается (рис. 2.3 б). Вместе с тем необходимо отметить, что развитие коррозионных процессов по сценарию, представленному на рис. 2.3 б, маловероятно, так как вероятность совпадения пор в медном и никелевом покрытиях невелика.



*Рис. 2.3. Схемы коррозионного разрушения двухслойного медно-никелевого покрытия на стали:  
а) при отсутствии сквозных пор; б) при наличии сквозных пор*

### 2.2.1.2. *Покрyтия «никель – никель-сил<sup>3</sup> – хром»*

Как было показано выше, при эксплуатации никелевых покрытий на стали в промышленной атмосфере в порах никеля возникают локальные очаги коррозии, продукты коррозии выходят на поверхность покрытия, его блеск снижается, никелевое покрытие тускнеет.

С целью сохранения блестящей поверхности покрытия и придания ей более светлого голубоватого оттенка на поверхность никелевых покрытий наносят блестящие микротрещиноватые и/или микропористые хромовые покрытия. Коррозионная стойкость хрома обусловлена высокой химической стойкостью пассивной плёнки. В отличие от пассивной плёнки на никеле пассивная плёнка на хrome не подвержена потускнению и обладает более высокой твёрдостью. В большинстве случаев толщина декоративного хромового покрытия составляет  $0,3 \div 0,8$  микронметра. Большой толщины хромовых покрытий не требуется, так как благодаря чрезвычайно глубокой пассивации хромовые покрытия в гальванопарах с большинством металлов являются катодом и поэтому коррозии не подвержены.

Эффект повышения коррозионной стойкости никелевых покрытий при нанесении микротрещиноватого и/или микропористого хрома заключается в делокализации коррозионных очагов в никелевом слое. Сущность этого эффекта состоит в следующем: при наличии хромового покрытия коррозионный процесс практически всегда протекает с катодным контролем, т. е. величина анодного тока, разрушающего никель, полностью опре-

---

<sup>3</sup> Название покрытия «никель-сил» происходит от «Seal-Ni» – скрепляющий, запечатывающий никель (*англ.*). В этом покрытии никель является матрицей, которая скрепляет неэлектропроводные инертные порошкообразные частицы каолина или аэросила. Основными компонентами каолина и аэросила являются силикаты алюминия и диоксид кремния SiO<sub>2</sub>.

деляется скоростью катодного процесса на поверхности хрома<sup>4</sup>. При малой пористости хромового покрытия весь коррозионный ток, определяемый катодным процессом, будет локализован в малом количестве пор. Вследствие этого плотность анодного тока в порах может быть достаточно велика, и поэтому коррозионные разрушения быстро продвигаются в глубину никелевого покрытия, достигая стальной основы.

При большом количестве микротрещин и микропор в хромовом покрытии анодная поверхность (суммарная площадь поверхности в основании пор) существенно увеличивается, что приводит к снижению анодной плотности тока в порах, разрушающей никель. В результате увеличения количества пор коррозия нижележащего анодного слоя никеля протекает равномерно по всей поверхности с меньшей скоростью и поэтому продвижение коррозии вглубь замедляется.

Хромовые покрытия с высокой пористостью получают двумя методами.

1. Электролитический метод заключается в анодном травлении осаждённого блестящего хрома уже имеющего сетку микротрещин.

2. Метод с нанесением подслоя композиционного никелевого покрытия, включающего огромное количество ( $10^6 \div 10^8$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхности) мелкодисперсных неэлектропроводных частиц, размер которых составляет  $0,01 \div 0,02$  мкм. Благодаря наличию на поверхности никеля инертных включений при последующем хромировании хром не осаждается на поверхности неэлектропроводных частиц, в результате чего хромовые покрытия получают микропористыми.

Эффект делокализации коррозионного процесса позволяет существенно снизить скорость коррозии многослойного покрытия даже при экс-

---

<sup>4</sup> Лимитирующей стадией коррозионного процесса является диффузия кислорода воздуха сквозь плёнку влаги на поверхности хромового покрытия.

плутации в достаточно жёстких условиях. По этой причине при эксплуатации стальных изделий вне помещений нанесение слоя никель-сил под хромовое покрытие желательно.

### 2.2.1.3. Двухслойные и трёхслойные никелевые покрытия

Значительное повышение защитных свойств никелевых покрытий достигается за счёт применения двухслойных (би-никель) и трёхслойных (три-никель) никелевых покрытий с различными электрохимическими свойствами каждого слоя.

При двухслойном никелировании нижний матовый (или полублестящий) слой никеля получают из электролитов с выравнивающими добавками, не содержащими серу. Толщина этого слоя составляет около 80 % толщины всего осадка. Верхний блестящий слой осаждают из электролита с блескообразующими добавками, содержащими серу. Этот слой никеля содержит  $0,08 \div 0,1$  % серы, поэтому приобретает потенциал более электроотрицательный, чем нижний слой. В результате в порах верхнего более электроотрицательного слоя создаётся гальваническая пара, в которой коррозия нижнего слоя, являющегося в этой паре катодом, тормозится (рис. 2.4 а).

Экспериментально установлено, что отношение толщины верхнего слоя никеля к толщине нижнего на стальных деталях должно быть 75 % и 25 %, соответственно, а для деталей из цинкового сплава толщина слоёв должна быть одинаковой – по 50 %.

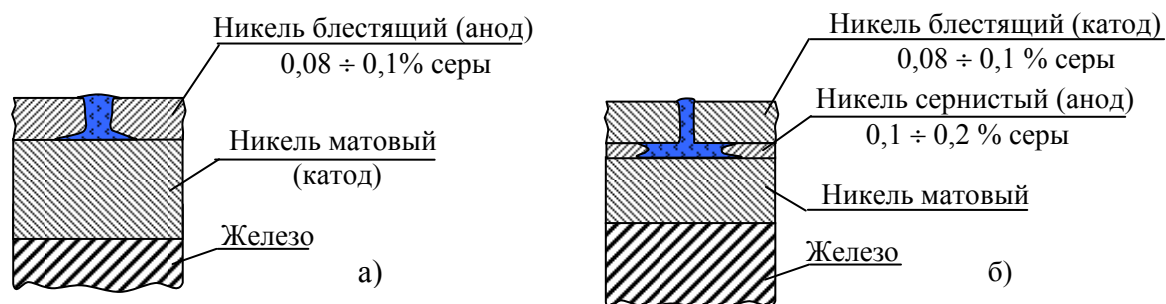


Рис. 2.4. Схема коррозионного разрушения (а) би-никелевых, три-никелевых покрытий на стальной основе (б)

Трёхслойное покрытие отличается от покрытия би-никель наличием среднего слоя никеля, содержащего большое количество серы ( $0,1 \div 0,2$  % серы), имеющего толщину  $1,5 \div 2$  мкм (рис. 2.4 б). Толщина нижнего матового (или полублестящего выравнивающего) слоя без серы составляет  $50 \div 70$  % всего осадка. Толщина верхнего зеркально блестящего слоя ( $0,08 \div 0,1$  % серы) составляет  $50 \div 30$  % от общей толщины. Коррозионная защита осуществляется электрохимически благодаря разности потенциалов между средним высокосернистым более электроотрицательным слоем никеля и верхним и нижним менее электроотрицательными никелевыми слоями.

Механизм защиты заключается в следующем. Средний слой никеля, из-за наличия бóльшего количества серы, чем в верхнем и в нижнем слоях, является по отношению к этим слоям анодом. Вследствие этого, при попадании влаги в поры верхнего слоя коррозия будет протекать по среднему слою горизонтально. При этом средний слой, растворяясь, будет защищать от коррозии как верхний блестящий, так и нижний матовый слои. В результате разрушение всего покрытия резко замедляется. Коррозионно-защитные свойства трёхслойных никелевых покрытий в два – три раза выше двухслойных и до десяти раз выше однослойных блестящих покрытий при одинаковой суммарной толщине никелевых слоёв.

Многослойные никелевые покрытия в сочетании с нижним медным подслоем и верхними никель-сил – хромовыми слоями позволяют обеспечить долговременную надёжную защиту стальных деталей при эксплуатации в самых жестких условиях.

#### **2.2.1.4. Матовые покрытия**

Матовые покрытия отличаются меньшей пористостью, более высокой пластичностью, меньшей хрупкостью и более высокой коррозионной стойкостью, чем другие виды никелевых покрытий. Вышеперечисленные свойства в значительной мере обусловлены тем, что в своём составе матовый никель не содержит серосодержащих органических добавок или продуктов их восстановления.

Матовые никелевые покрытия наносят в следующих случаях:

– *В качестве технологического подслоя перед меднением стальных деталей из простого сернокислого электролита.*

Вследствие большой разницы потенциалов между железом и медью в кислом электролите меднения происходит контактное восстановление меди на стальной основе в виде рыхлого, плохо сцеплённого со сталью слоя. По этой причине меднение стальных деталей в простых кислых электролитах недопустимо.

При наличии в гальваническом цехе цианистого электролита меднения медь на сталь осаждают из цианидного электролита. При невозможности использовать цианидные электролиты медь на стальные детали наносят после нанесения подслоя матового никеля. Благодаря меньшей разности потенциалов между никелем и медью, частичной пассивации матового никеля при межоперационной промывке, а также благодаря отсутствию в составе электролита никелирования серосодержащих блескообразующих добавок, стационарный потенциал матового никеля сдвигается настолько в положительную сторону, что контактное восстановление меди на поверхности матового никеля практически не происходит. Поэтому на матовый никель можно осаждать медь из простого кислого электролита с хорошим сцеплением.

– *В качестве нижнего слоя в двухслойном и трёхслойном никелевом покрытии.* Как было показано выше, подслоя матового никеля увеличивает коррозионную стойкость и защитную способность многослойного покрытия.

– *Для создания противодиффузионного барьерного слоя.* В качестве примера можно привести нанесение противодиффузионного никелевого подслоя на медные и латунные изделия перед операциями золочения и оловянирования.

Необходимость нанесения барьерных слоёв объясняется тем, что в процессе эксплуатации золотых и оловянных покрытий, нанесённых на медные и латунные детали, происходит диффузия меди и цинка из основы в покрытие. Диффузионные процессы с заметной скоростью происходят даже при комнатной температуре, что обусловлено высокой взаимной растворимостью этих металлов.

Диффузия меди в золотые покрытия приводит к снижению чистоты золотого покрытия, изменению цвета, снижению декоративных качеств и снижению коррозионной стойкости.

Проникновение цинка из латунных изделий или покрытий в оловянное покрытие опасно, так как способствует инициированию перекристаллизации компактного олова  $\beta$ -формы в порошкообразную  $\alpha$ -форму (оловянная чума).

– *Для создания декоративных эффектов.* Нередко в сочетании с блестящими покрытиями матовые покрытия создают определённый декоративный эффект.

– *В качестве покрытия скульптурных и художественных композиций.* Большинство художественных изделий никогда не «отделываются под блеск» целиком, так как блестящая (бликующая) поверхность художественных изделий нарушает светотени, а строгие объёмные формы приобретают искажённый вид. Поэтому блеск, как правило, придаётся только отдельным участкам поверхности.



– В гальванопластике. Матовые никелевые покрытия применяют в гальванопластике, так как при нанесении очень толстых никелевых слоёв первостепенное значение имеет минимальные внутренние напряжения и повышенная пластичность.

#### **2.2.1.5.   Блестящие покрытия**

Блестящие покрытия выполняют защитно-декоративную функцию. Наиболее часто блестящие никелевые покрытия наносят в следующих случаях:

- в составе защитно-декоративного двухслойного покрытия ( $Ni_6 - Cr$ ) на полированной поверхности медных, латунных или бронзовых деталей (изделия сантехники в ванной комнате); иногда для повышения блеска и улучшения адгезии никелевых покрытий с латунными деталями на последние наносят подслой блестящей меди;
- в составе защитно-декоративных многослойных покрытий, например, ( $Ni_m - Cu_6 - Ni_6 - Ni_{\text{сил}} - Cr_{\text{мп}}$ ), ( $Cu_{\text{ц}} - Cu_6 - Ni$ ) и др.;
- однослойные никелевые покрытия на стальных деталях, эксплуатируемых в отапливаемых, проветриваемых помещениях ( $Ni_6$ ).

#### **2.2.1.6.   Полублестящие покрытия**

При желании получить не просто блестящую, а зеркально блестящую поверхность, в качестве промежуточного подслоя в двухслойных и трёхслойных никелевых покрытиях вместо матового слоя наносят полублестящие никелевые покрытия.

Полублестящие покрытия наносятся и с декоративной целью в качестве поверхностного слоя, когда хотят избежать появления бликов на поверхности.

### **2.2.1.7. Композиционные покрытия**

Композиционные никелевые покрытия представляют собой никелевую матрицу с неметаллическими включениями. В зависимости от природы включений назначение композиционного покрытия может быть различным.

Никель-сил. Никель-сил является композиционным покрытием и применяется в качестве подслоя перед нанесением декоративного микропористого хрома на блестящий никель.

Никель-алмаз. Никель-алмазные покрытия наносятся при изготовлении алмазного инструмента.

Износостойкие и жаропрочные покрытия. При электроосаждении таких покрытий с никелевой матрицей соосаждаются бориды, нитриды, силициды и др. Покрытия обладают высокой твёрдостью, износостойкостью и жаропрочностью.

Антифрикционные, самосмазывающиеся покрытия. В составе никелевой матрицы содержатся частицы фторопласта, дисульфида молибдена, графита, нитрида бора, фталоцианидов и других веществ.

### **2.2.1.8. Чёрные никелевые покрытия**

Чёрные никелевые покрытия применяются в оптико-механическом приборостроении. В состав чёрных покрытий входит до 75 % неметаллической фазы. Покрытие представляет собой диспергированный никель в массе сульфидов никеля и гидроксидов цинка. Такие системы обладают высокой светопоглощающей способностью.

### ***2.2.1.9. Электролиты никелирования с фактурой «велюр»***

Велюровый эффект достигается за счёт локального кратковременного прерывания осаждения никеля. Чтобы достичь данного эффекта, в никелевом электролите в рассеянном состоянии в виде маленьких капелек содержатся органические субстанции. Во время электролиза эти капельки адсорбируются на поверхности и препятствуют осаждению никеля. Периодически за счёт перемешивания частицы отрываются и адсорбируются на других местах. В результате на катоде появляется сеть микроуглублений, которые вызывают полурассеянное, полужеркальное отражение света никелевым покрытием.

### ***2.2.1.10. Износостойкие никелевые покрытия***

Для защиты от механического износа детали покрывают твёрдым никелем. Наиболее часто в качестве таких покрытий наносят никель-фосфорные покрытия. Такие покрытия можно наносить как химическим, так и гальваническим способом.

## **2.3. Гальванический способ нанесения никелевых покрытий**

Гальванический способ нанесения никелевых покрытий является самым распространённым. В промышленности более 90 % металлопокрытий наносится гальваническим способом. Гальванический способ реализуется четырьмя методами:

1. *Нанесение покрытия погружным методом на подвесных приспособлениях.* Применяется для покрытия деталей достаточно крупного размера.

2. *Нанесение покрытий погружным методом во вращающихся ус-*

тановках (барабанах и колоколах). Применяется для никелирования мелких деталей, метизов.

3. *Нанесение покрытий в стационарных ваннах на движущийся катод – проволоку или ленту (метод называют «с барабана на барабан»).*

4. *Метод натирания, селективного или местного электроосаждения.*

Наиболее часто данный метод применяется для ремонтных работ по локальному восстановлению никелевого покрытия. Нанесение покрытия производится вне гальванической ванны. Катодом служит деталь, а анодом никелевый стержень, заключённый в пористый тампон, пропитанный электролитом никелирования. Никелирование производится путем трения анодного тампона по поверхности никелируемой детали. Величина тока определяется величиной анодного тампона. Метод не всегда применим для крупногабаритных деталей из-за пассивируемости катодного никеля в периоды отсутствия тока. Для придания активирующего действия в электролит никелирования вводится большее количество ионов хлора, а pH электролита обычно существенно ниже pH обычных гальванических электролитов никелирования.

Чрезвычайно высокая распространённость гальванического способа обусловлена следующими *достоинствами*:

- возможность задавать и регулировать толщину покрытий;
- возможность получения покрытий с высокой степенью блеска;
- наличие большого количества совершенных технологических разработок (высокая технологичность процесса нанесения покрытий);
- высокий уровень автоматизации гальванического производства;
- довольно высокая скорость нанесения покрытий ( $\approx 1$  мкм/мин и более);
- возможность нанесения покрытий только на отдельные участки изделия;

- высокая чистота металла наносимого покрытия;
- возможность осаждения никелевых сплавов заданного и регулируемого состава;
- более низкая себестоимость никелевых покрытий, по сравнению с никелированием другими методами.

Вместе с тем гальванический способ имеет и существенные *недостатки*:

- большое количество жидких отходов, сложность их нейтрализации и, как следствие, высокая экологическая опасность гальванического производства;
- трудности нанесения покрытий толщиной более 24 мкм без ухудшения их механических свойств;
- сложности нанесения никелевого покрытия на детали из высокопрочных термообработанных сталей из-за их высокой наводороживаемости и сильного охрупчивания, приводящего к разрушению ответственных деталей в процессе их эксплуатации.

## **2.4. Электролиты никелирования**

В настоящее время известны как кислые, так и щелочные никелевые электролиты.

В промышленной гальванотехнике для нанесения защитно-декоративных никелевых покрытий преимущественно применяют сернокислые электролиты.

Для целей гальванопластики чаще используют сульфаминовокислые (сульфаматные) и сернокислые электролиты. Применение сульфаматных электролитов в гальванопластике обусловлено низкими внутренними напряжениями никелевых осадков и высокой растворимостью сульфаминово-кислого никеля, что позволяет вести процесс на высоких плотностях тока (до 12 А/дм<sup>2</sup>) и получать толстые осадки с невысокими внутренними напряжениями.

Для никелирования нержавеющей сталей применяются хлоридные электролиты с очень высокой концентрацией соляной кислоты (от 50 до 100 г/л). Высокие концентрации ионов хлора, высокая кислотность и выдержка без тока в течение 0,5÷1,0 минут позволяют активировать пассивную поверхность нержавеющей сталей непосредственно в ванне никелирования, а последующий «толчок» тока позволяет осадить первичный слой никеля даже из очень кислого электролита. Иногда никелевый слой, нанесённый из таких электролитов, называют «ударным никелем». Выход по току в кислых электролитах невелик (не более 10 %), поэтому такие электролиты обычно применяются только для затяжки поверхности нержавеющей сталей и никелированных деталей, бывших в эксплуатации. Дальнейшее нанесение более толстых слоёв никеля проводится в обычных сернокислых электролитах.

#### ***2.4.1. Сернокислые электролиты никелирования***

В настоящее время разработано большое количество составов сернокислых электролитов, позволяющих получать осадки с различными физико-химическими свойствами. Практически все современные электролиты для никелирования представляют собой разновидность электролита Уоттса.

Компонент	Конц., г/л	Назначение компонента
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240÷340	Основная соль, поставщик ионов никеля
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30÷60	Депассиватор анода
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30÷40	Буферная добавка

Введение в электролит Уоттса блескообразующих и выравнивающих добавок позволяет получать блестящие и даже зеркальноблестящие никелевые покрытия.

Классическим примером сернокислого электролита блестящего никелирования является электролит следующего состава:

Компонент	Конц., г/л	Назначение компонента
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240 ÷ 340	Основная соль, поставщик ионов никеля
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaCl}$	30÷60 8÷15	Депассиватор анода Депассиватор анода
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30÷40	Буферные добавки
1,4-бутиндиол	0,2÷0,5	Блескообразующая и выравнивающая добавка
Сахарин	1,0÷2,5	Добавка, снижающая внутренние напряжения
или хлорамин Б	2,0÷2,5	Добавка, снижающая внутренние напряжения
Фталимид	0,08÷0,1	Выравнивающая добавка
НИА-1	0,5÷2 г/л	Антипиттинговая добавка
Режимы осаждения		
Катодная плотность тока, $\text{А/дм}^2$	2÷8	
Анодная плотность тока, $\text{А/дм}^2$	1÷2,5	
Температура, °С	50÷60	
рН	4,5÷5,5	

Необходимо отметить, что в настоящее время на рынке химикатов для гальванического производства предлагается очень большое количество различных электролитов никелирования, отличающихся, как правило, только добавками, которые по механизму действия являются весьма схожими и взаимозаменяемыми<sup>5</sup>.

Все компоненты электролита, и рабочие режимы, оказывают большое влияние на физико-механические свойства получаемых гальванопокрытий. Рассмотрим назначение каждого из компонентов электролита никелирования.

#### ***2.4.1.1. Назначение компонентов и обоснование их концентрации***

**Соль никеля.** Сернокислый никель  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  является основным компонентом в ванне никелирования. Данная соль применяется благодаря её доступности, низкой цене и хорошей растворимости в воде (460 г/л при температуре 20 °С и 570 г/л при 50 °С).

<sup>5</sup> На идентичность добавок различных производителей указывает и тот факт, что большинство из них допускает плавный переход с одной добавки на другую без замены электролита.

При растворении сернокислого никеля образуются простые гидратированные ионы никеля и устойчивые анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые не окисляются на аноде и не восстанавливаются на катоде.

Рабочий диапазон оптимальных концентраций сульфата никеля составляет от 240 до 340 г/л.

Использование концентраций ниже нижнего предела нежелательно, так как приводит к чрезмерному снижению предельной плотности тока, что, в свою очередь, приведёт к необходимости снижения рабочих плотностей тока, т. е. к снижению скорости нанесения покрытия.

Превышение концентрации сульфата никеля выше верхнего предела приводит к следующим нежелательным последствиям:

– *Солевая пассивация анода.* При очень высоких объёмных концентрациях солей никеля отвод ионов никеля от анода затрудняется из-за снижения градиента концентрации никеля у анода и в объёме раствора. В процессе растворения анода вследствие диффузионных затруднений концентрация никеля вблизи анода увеличивается настолько, что в прианодном слое достигается предел растворимости сульфата никеля, поверхность анода полностью или частично покрывается кристаллами нерастворённой соли, ещё более затрудняющими диффузию ионов никеля от анода и сульфат ионов к аноду <sup>6</sup>. Всё это приводит к пассивации никелевого анода и прекращению его растворения. На запассивированном никелевом аноде начинает идти реакция окисления воды, характерная для инертных анодов:



В результате данной реакции на аноде выделяется кислород, который, являясь сильным окислителем, способствует образованию оксидных плёнок на поверхности никеля, что ещё более способствует пассивации никелевых анодов.

---

<sup>6</sup> Заключение анодов в противошламовые чехлы ещё более увеличивает вероятность возникновения солевой пассивации анода.



– *Увеличение уноса электролита в ванну промывки.* Потери электролита в промывные воды пропорциональны его концентрации. Так, например, при промывке деталей после никелирования в растворе, содержащем 70 г/л никеля (335 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), удельные потери никеля составляют не менее 14 г/м<sup>2</sup>.

– *Кристаллизация при понижении температуры электролита в нерабочее время.* Охлаждение высококонцентрированных электролитов в нерабочее время, особенно в зимний период, приводит к кристаллизации сульфата никеля на стенках, змеевиках и электрических нагревателях. Наиболее опасна кристаллизация солей никеля на электрических нагревателях, так как при последующем разогреве ванны из-за ухудшения теплопередачи нагреватели могут выходить из строя.

**Депассиваторы анода.** Выше было показано, что никелевые аноды чрезвычайно склонны к пассивации. Пассивация анодов приводит к разбалансу анодного и катодного выходов по току, в результате чего концентрация ионов никеля в растворе снижается, а электролит подкисляется.

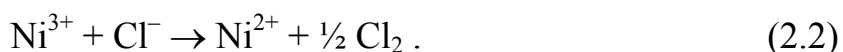
В качестве депассиваторов в электролит никелирования вводят ионы хлора в виде  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaCl}$ . Введение хлорида никеля более предпочтительно, так как и катион и анион этой соли являются необходимыми компонентами электролита.

Иногда с целью удешевления электролита взамен хлористого никеля вводят эквивалентное количество более дешевого хлорида натрия. По сути, ионы натрия являются балластом в электролите никелирования и приводят к некоторому снижению растворимости никель-содержащих солей. Единственное положительное влияние ионов натрия заключается в том, что за счёт более высокой подвижности они несколько повышают электропроводность электролита.

В настоящее время рассматривают два механизма депассивирующего действия ионов хлора:

1. Ионы хлора, будучи поверхностно активными, вытесняют с поверхности анода ионы гидроксидов ( $\text{OH}^-$ ). Благодаря вытеснению адсорбированных ионов  $\text{OH}^-$  с поверхности анода вероятность образования гидроксидов непосредственно на поверхности анода резко снижается, что, в свою очередь, предотвращает гидролиз, выделение кислорода и образование плотной пассивирующей оксидной плёнки.

2. В случае глубокой пассивации потенциал анода сдвигается в положительную сторону настолько, что становится возможным окисление никеля до легкогидролизуемого трёхвалентного никеля с образованием  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Активирующее действие ионов хлора заключается в восстановлении трёхвалентного никеля по реакции:



Иногда наряду с хлоридами в электролит вводят фтористый натрий, однако активирующее действие фторидов на аноды слабее. Преимущество фторидов перед хлоридами заключается в том, что они предупреждают образование шлама, образующегося за счёт гидролиза никеля и железа, находящегося в виде примеси в электролите никелирования. Эффект действия  $\text{NaF}$  основан на более высокой растворимости гидроксифторидов ( $\text{NiOHF}$  и  $\text{FeOHF}$ ) по сравнению с растворимостью гидроксихлоридов ( $\text{NiOHCl}$  и  $\text{FeOHCl}$ ). Негативное действие фторидов заключается в увеличении внутренних напряжений.

Диапазон оптимальных концентраций хлорида никеля составляет от 30 до 60 г/л.

Хлорид никеля – соль более дефицитная и дорогая, чем сульфат никеля, поэтому ее вводят в минимальном количестве, обеспечивающем депассивацию анодов (не менее 30 г/л).

Введение в электролит хлорида никеля более 60 г/л нежелательно по следующим причинам:

- электролит становится более коррозионно-агрессивным в отношении оборудования и упавших на дно деталей;
- в случае пассивации анода при высоких плотностях тока в электролитах с высокой концентрацией хлора возможно выделение хлора на аноде, что является опасным с экологической точки зрения;
- увеличение концентрации хлор-иона приводит к некоторому снижению поляризации, что негативно сказывается на мелкокристалличности осадков;
- удорожание электролита из-за высокой стоимости хлорида никеля.

Выбор конкретной концентрации хлорида никеля определяется величиной анодной плотности тока. Чем выше анодная плотность тока, тем выше вероятность пассивации анода, и тем выше, соответственно, должна быть концентрация ионов хлора.

**Буферные добавки.** Электролиты никелирования очень чувствительны к изменению кислотности, поэтому рН электролита стараются поддерживать в очень узком диапазоне ( $\pm 0,2$  единицы от оптимального значения).

Вследствие низкого перенапряжения водорода катодный процесс всегда сопровождается выделением водорода, что приводит к подщелачиванию как прикатодного слоя, так и всего объема в целом. Для стабилизации рН вводят буферные добавки. Наиболее часто в качестве буферной добавки используется борная кислота.

Следует отметить, что буферные свойства борной кислоты при рН 4÷5 сравнительно невелики. Буферные свойства электролита с борной кислотой сильнее выражены при более высоких рН, близких к рН гидратообразования. Вместе с тем, следует отметить, что именно такие значения рН реализуются в прикатодном слое в процессе электроосаждения никеля при достаточно высоких плотностях тока.

В нашей стране, в большинстве европейских стран и США борная кислота в качестве буферной добавки до настоящего времени применяется довольно широко. В связи с высокой токсичностью в некоторых странах, например в Японии, использование борной кислоты запрещено и в качестве буферной добавки применяются соли уксусной кислоты.

В редких случаях борную кислоту заменяют на янтарную, буферные свойства которой в электролитах с низким pH выражены значительно сильнее. Высокая стоимость янтарной кислоты ограничивает её широкое применение.

Диапазон оптимальных концентраций борной кислоты составляет от 30 до 40 г/л.

Нижний предел оптимального диапазона концентрации борной кислоты обусловлен минимальной концентрацией, обеспечивающей стабилизацию pH.

Верхний предел обусловлен низкой растворимостью борной кислоты (40 г/л при 15 °C и 50 г/л при 20 °C).<sup>7</sup>

**Блескообразующие добавки.** С целью придания никелевым покрытиям блеска в электролит вводят блескообразующие добавки, как правило, органического происхождения.

Условно блескообразователи, применяемые при никелировании, подразделяются на два класса: сильные и слабые.

Сильные блескообразователи, или блескообразователи второго класса, придают осадкам значительный блеск даже на матовой поверхности при малых толщинах покрытия. Кроме того, сильные блескообразователи вызывают некоторое повышение катодной поляризации при осаждении никеля.

---

<sup>7</sup> В связи с этим необходимо отметить, что фильтрацию электролита никелирования нужно проводить только в горячем состоянии (при рабочей температуре 50–60 °C). В противном случае значительная часть борной кислоты останется на фильтре.

Как было показано выше, блескообразующие добавки, включаются в состав покрытия, что сопровождается возникновением внутренних напряжений. Большинство сильных блескообразователей увеличивают напряжения растяжения никелевых осадков. Необходимо отметить, что даже в отсутствии блескообразующих добавок никелевые покрытия находятся под значительными напряжениями растяжения. Сложение собственных напряжений никеля с напряжениями, которые возникают из-за блескообразующих добавок, может приводить к увеличению хрупкости осадков, к их растрескиванию и даже к отслаиванию от основы.

Из сильных блескообразователей до недавнего времени наиболее широко применялся 1,4-бутиндиол. В настоящее время отечественными и зарубежными предприятиями в большом ассортименте производятся блескообразующие добавки, не уступающие и даже превосходящие по своим свойствам классическую добавку 1,4-бутиндиол.

Слабые блескообразователи, или блескообразователи первого класса, придают осадкам незначительный блеск, который с увеличением толщины покрытия уменьшается. Такие блескообразователи мало влияют на катодную поляризацию выделения никеля. Эти блескообразователи вызывают внутренние напряжения сжатия, что позволяет снизить суммарное внутреннее напряжение в никелевых осадках. Наибольшее распространение из этого класса добавок получили сахарин и хлорамин Б.

Пластичные, зеркально блестящие никелевые осадки с минимальными внутренними напряжениями получаются только при введении в электролит одновременно блескообразователей первого и второго класса.

Для объяснения механизма действия блескообразующих добавок было предложено несколько гипотез.

Одна из них исходит из того, что блескообразователи за счёт адсорбции на выступающих вершинах и ребрах кристаллов тормозят их рост и

настолько измельчают структуру осадка, что размеры выступающих на поверхности покрытия граней и вершин кристаллов не превышают длину полуволны падающего света. Такая поверхность не рассеивает света – падающий луч испытывает только зеркальное отражение.

Вторая гипотеза сводится к тому, что под действием добавок кристаллы растут строго упорядоченно, в результате чего все они оказываются ориентированы одной и той же кристаллографической гранью параллельно поверхности катода.

По третьей гипотезе образование на катоде блестящих электролитических осадков связано с наличием на поверхности катода плёнки коллоидного типа, которая играет существенную роль в подводе разряжающихся ионов к поверхности электрода. Такая плёнка образуется лишь при введении в электролит определённых поверхностно-активных веществ. В некоторых случаях добавка поверхностно-активных веществ являются стабилизатором гидроксидной плёнки, образующейся на поверхности катода при прохождении тока.

Однако, несмотря на большое число исследований и технических рекомендаций по электролитическому получению блестящих осадков, вопрос о причинах образования блеска нельзя считать полностью решённым. Ни одна из гипотез однозначно экспериментально не подтвердилась, и вопрос пока остаётся открытым. Нет единого мнения и в отношении факторов, определяющих блеск электролитических осадков.

Аналитическое определение концентрации органических блескообразователей приборными методами представляет определённые трудности, так как требует наличия сложных дорогостоящих приборов.

На практике корректировку по сильным блескообразователям проводят с помощью ячейки Хулла.

Корректировку по слабым блескообразователям удобно проводить по результатам измерения внутренних напряжений методом гибкого катода. Оптимальной концентрацией считается та, при которой внутренние напряжения в никелевых осадках близки к нулю.

Необходимо отметить, что на величину блеска в значительной мере влияет и исходная шероховатость поверхности. Так, например, просто блестящее никелевое покрытие можно получить на поверхности, обработанной методом шлифования, а зеркально блестящие покрытия можно получить только на полированной поверхности и желательно с подслоем блестящей меди. Получению зеркально блестящих покрытий способствует введение выравнивающих добавок.

**Выравнивающие добавки.** Современные электролиты блестящего никелирования обладают свойствами выравнивания микропрофиля покрываемого металла, что приводит к уменьшению шероховатости поверхности. Сущность выравнивания заключается в том, что в процессе нанесения покрытия металл в микровпадинах осаждается значительно быстрее, чем на микровыступах. Обычно такое сглаживание происходит под действием специальных выравнивающих добавок или некоторых блескообразователей второго класса.

Не существует единой точки зрения на механизм выравнивания. Наибольшим признанием пользуется адсорбционно-диффузионная теория выравнивания, основные положения которой получили экспериментальное подтверждение. Согласно этой теории выравнивающие добавки прочно и необратимо адсорбируются преимущественно на микровыступах, как на энергетически более выгодных местах. Благодаря адсорбционной плёнке поляризация на микровыступах бывает значительно выше, чем в микровпадинах и поэтому скорость осаждения металла в микровпадинах значительно выше, чем на микровыступах. Это и приводит к сглаживанию микрорельефа покрываемой поверхности.

Как правило, восстанавливаясь на микровыступах, выравнивающие добавки включаются в растущий гальваноосадок. Восстановление выравнивающих добавок на микровыступах является дополнительным фактором, способствующим выравниванию поверхности, так как расход тока на восстановление добавок снижает выход по току никеля на микровыступах.

**Антипиттинговые добавки.** В процессе осаждения никеля на катоде совместно с металлом выделяется водород. В случае плохого смачивания поверхности детали электролитом пузырьки водорода задерживаются на поверхности, в результате чего под пузырьками образуются лунки, создающие на блестящей поверхности никеля матовые, а иногда чёрные точечные углубления – питтинг (от английского слова *pit* – ямка, язвочка). В том случае, если пузырьки водорода задерживаются на поверхности куда довольно долго, образуются не просто углубления в виде лунок, а макропоры, что резко снижает коррозионную стойкость покрытия.

В большинстве случаев питтинг возникает вследствие загрязнения электролита органическими примесями, вносимыми с некачественно обезжиренными деталями, технической водой и оседающей из воздуха пылью. Кроме того, питтингообразованию могут способствовать продукты электрохимического разложения блескообразующих добавок. Органические примеси наряду с питтингом вызывают хрупкость, потемнение и отслаивание осадков. Появлению питтинга способствует также накопление в электролите ионов железа.

Для предотвращения питтинга в электролит вводят поверхностно-активные вещества – смачиватели, снижающие поверхностное натяжение на границе металл-раствор, тем самым способствующие отрыву пузырьков водорода от металла.

Необходимо отметить, что введение антипиттинговой добавки не устраняет причину питтинга, а только подавляет ее действие. При регу-



лярном введении в электролит поверхностно-активных смачивающих добавок электролит никелирования начинает выполнять, «по совместительству», роль обезжиривания и в скором времени может потребовать либо комплексной очистки, либо полной замены. По этой причине борьба с питтингом должна быть направлена по пути профилактики загрязнения ванны никелирования. Для предупреждения питтинга следует тщательно обезжиривать поверхность деталей, следить за качеством промывных операций, особенно после операции обезжиривания, строго поддерживать кислотность раствора в заданном диапазоне и периодически чистить электролит от органических примесей путем фильтрации через активированный уголь.

**Другие компоненты.** В более ранних вариантах составов электролитов никелирования с целью увеличения электропроводности вводили сульфат натрия и магния ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Магний в незначительном количестве включается в покрытие, при этом оно становится более мягким и светлым. При никелировании нержавеющей стали на некоторых предприятиях сульфат магния вводят в состав электролитов никелирования и в настоящее время.

#### **2.4.1.2. Катодный процесс**

Среди металлов, используемых для гальванопокрытий (Ni, Cu, Zn, Cr, Sn и др.), величины токов обмена у никеля ( $i^0 = 10^{-7} \div 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ) на 4÷8 порядков ниже, чем у других металлов. Столь малые значения токов обмена обуславливают высокую катодную поляризацию (при рабочих плотностях тока  $\eta_{\text{Ni}} \approx 0,5 \text{ В}$ ). Высокая катодная поляризация позволяет получать качественные, мелкокристаллические, равномерные по толщине осадки даже из простых сернокислых электролитов. По этой причине комплексные электролиты никелирования в промышленности практически не используется.

Вследствие электроотрицательности потенциала никеля при его электроосаждении совместно с никелем на катоде всегда восстанавливается водород.

Схема парциальных катодных кривых поляризации водорода и никеля представлена на рис. 2.5.

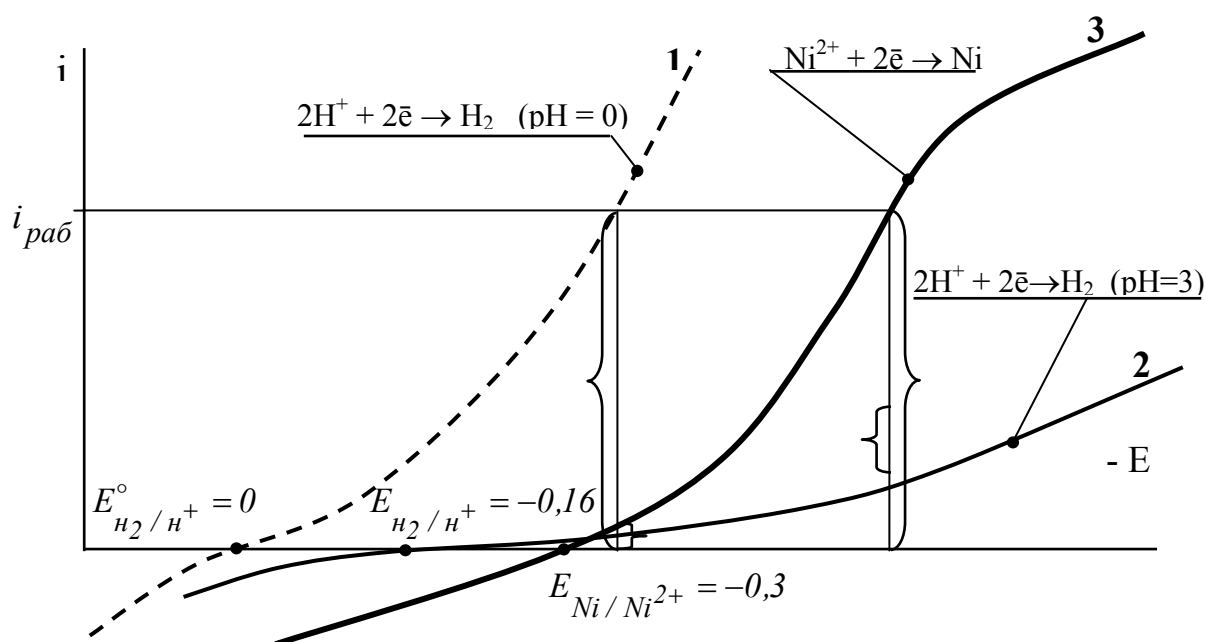


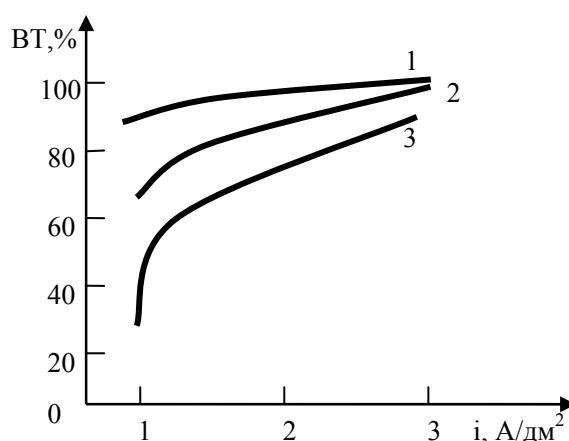
Рис. 2.5. Парциальные поляризационные кривые катодного выделения никеля и водорода при различных рН

На рис. 2.5 пунктирная кривая 1 отвечает реакции выделения водорода при  $pH = 0$ . Кривая 2 отвечает той же реакции при  $pH$  в прикатодном слое равно  $\approx 3$ . При увеличении  $pH$  от 0 до 3 равновесный потенциал водородного электрода в соответствии с уравнением Нернста сдвигается примерно на 0,16 В, а ток обмена уменьшается. Вследствие этого кривая 2 располагается правее кривой 1.

Кривая 3 соответствует реакции  $Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni$ . Равновесный потенциал этой реакции  $\approx -0,3$ В. Из рисунка видно, что при  $pH \approx 0$  доля тока,

приходящаяся на никель очень мала. При  $pH \approx 3$  благодаря сдвигу равновесного потенциала и росту перенапряжения выделения водорода появляется возможность преимущественного выделения никеля. Увеличение плотности тока приводит к повышению выхода по току никеля за счёт более высокого роста скорости выделения никеля в сравнении с ростом скорости выделения водорода. При оптимальных условиях и  $pH = 4 \div 5$  выход по току никеля достигает 95÷97 %.

На рис. 2.6 представлена зависимость выхода по току от плотности тока при различных значениях  $pH$ .



*Рис. 2.6. Влияние плотности тока на выход по току никеля в сернокислом электролите: (1 – при  $pH = 5,3$  и  $t = 52$  °C; 2 – при  $pH = 1,9$  и  $t = 52$  °C; 3 – при  $pH = 1,9$  и  $t = 25$  °C)*

Из сильноокислых ( $pH \leq 1$ ) растворов никель осаждается только при высоких плотностях тока с выходом по току не более 10 %. По мере увеличения  $pH$  потенциал выделения водорода становится более отрицательным и на катоде создаются условия для совместного выделения водорода и никеля при умеренных плотностях тока. Из растворов, близких к нейтральным, на катоде образуется гидрат закиси никеля, который, включаясь в никелевые осадки, делает их шероховатыми и хрупкими.

Катодный выход по току в никелевых электролитах составляет 95–98 процентов и при данной кислотности повышается с повышением плотности тока.

Кислотность никелевого электролита, пожалуй, больше, чем в других гальванических процессах, оказывает влияние на качество покрытия, катодный выход металла по току и рабочий диапазон плотностей тока. Чем ниже pH, тем ниже ВТ. Допустимая катодная плотность тока тем выше, чем выше температура и ниже значение pH.

Ввиду того, что с увеличением температуры поляризация разряда ионов никеля снижается быстрее, чем разряда ионов водорода, температурный фактор также оказывает существенное влияние на соотношение скоростей процессов выделения никеля и водорода. С повышением температуры выход по току никеля возрастает.

Помимо pH и температуры выход по току зависит от состава электролита. Для увеличения выхода по току необходимо увеличивать концентрацию ионов никеля. Введение ионов хлора также способствует некоторому увеличению выхода никеля по току.

Необходимо отметить, что вследствие высокого отрицательного потенциала катодного осаждения никеля большинство металлических примесей осаждаются на катоде совместно с никелем. По этой причине к чистоте электролита и анодного металла предъявляются очень высокие требования.

#### **2.4.1.3. Анодный процесс**

Как было показано выше, вследствие пассивирования анодов анодное растворение никеля в сернокислом растворе при комнатной температуре и pH 4,5÷5,5 протекает при значительной анодной поляризации.

Пассивация анодов является крайне нежелательным процессом, так как в процессе работы ванны происходит обеднение электролита по нике-

лю и подкисление электролита. Для активации никелевых анодов в электролит добавляют хлористые соли никеля или натрия (рис. 2.7).

Ход кривой 1 показывает, что в отсутствии хлоридов никелевые аноды пассивируются уже при плотности тока  $0,2 \div 0,3 \text{ А/дм}^2$ . Первоначально пассивация может иметь либо солевой характер, либо она происходит за счёт формирования на поверхности никеля плёнки малорастворимых основных солей никеля. По мере формирования пассивной плёнки потенциал анода постепенно сдвигается в положительную сторону.

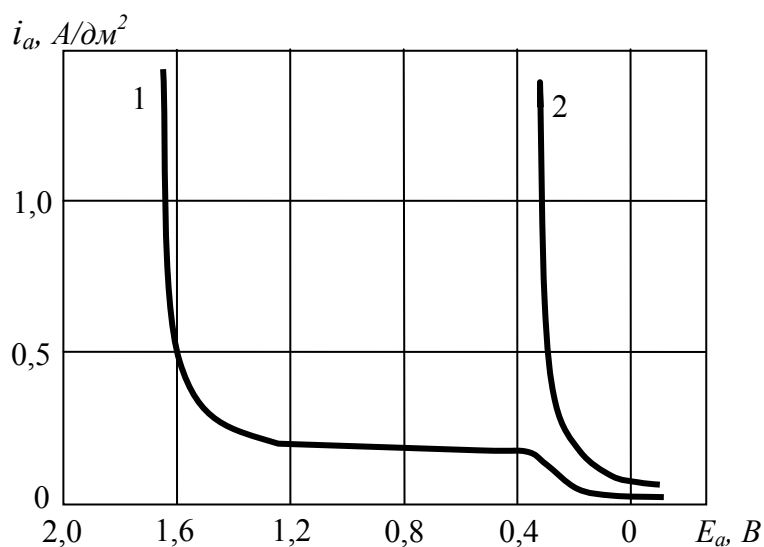


Рис. 2.7. Кривые анодной поляризации в никелевом электролите:

1 – без хлоридов; 2 – в присутствии 0,25 Н хлоридов

При достижении анодом потенциала выше  $+0,35 \text{ В}$  (с. в. э.) становится возможным окисление никеля до трёхвалентного состояния по реакции:

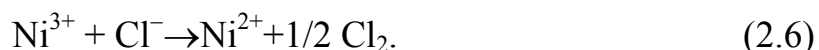


При появлении в электролите ионов никеля ( $\text{Ni}^{3+}$ ) проходит гидролиз



Образующийся на поверхности никеля оксид  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  является неэлектропроводным, в результате чего аноды пассивируются ещё более глубоко. При полной пассивации потенциал анода сдвигается от равновесного значения в положительную сторону почти на 2 вольта (кривая 1).

Активирующее действие хлористых солей (кривая 2) объясняется специфической адсорбцией хлор-ионов, в результате чего с поверхности никеля удаляется кислород, гидроксильные ионы, и другие пассивирующие никель чужеродные частицы. Кроме того, хлор-ионы восстанавливают легкогидролизующийся трёхвалентный никель до двухвалентного состояния по реакции:



В процессе растворения никелевые аноды довольно сильно шламуют. Основной причиной шламообразования является неоднородность кристаллической структуры анодного металла на уровне кристаллитов (зёрен металла), заключающаяся в большом различии их размеров. В процессе растворения в первую очередь растворяются более мелкие зёрна, а крупные зёрна, не успев раствориться, теряют связь с анодом, выкрашиваются и образуют шлам.

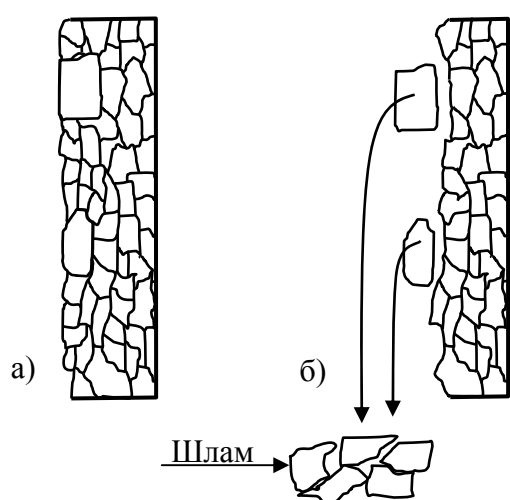


Рис. 2.8. Схема процесса образования шлама в процессе растворения анодов.  
а) до начала анодного растворения;  
б) в процессе растворения

Схема шламообразования в процессе растворения анодов показана на рис. 2.8. Шлам, попадая в электролит и на поверхность покрываемой детали, включается в растущий осадок, что приводит к шероховатости покрытий. Наибольшему шламообразованию подвержены литые аноды, так как они имеют неод-

нородную по размеру крупнокристаллическую структуру. Катаные аноды более предпочтительны, так как их структура более однородна и мелкокристаллична.

В настоящее время промышленностью выпускаются аноды из никеля марок НПА1, с содержанием никеля 99,7 % и НПА2, с содержанием никеля 99 %. Аноды изготавливаются методом горячей прокатки в виде полос прямоугольного сечения толщиной от 4 до 12 мм, либо в виде полос овального сечения с осями 80 · 35 мм, либо в виде нарубленных кусочков из катаного никеля размером 25 · 25 мм, помещённых в титановые корзины. Помимо обычных никелевых анодов промышленностью выпускаются специальные непассивирующиеся аноды марки НПАН<sup>8</sup>. В качестве депассиваторов в состав таких анодов входит 0,002–0,01 % серы и 0,03–0,3 % кислорода в виде сульфидов и оксидов, соответственно. С целью измельчения кристаллической структуры непассивирующиеся аноды сразу после прокатки подлежат закалке. Серосодержащие аноды значительно меньше подвержены пассивации и могут «работать» при более высоких анодных плотностях тока.

Пластинчатые аноды наименее предпочтительны, так как по мере растворения они довольно быстро уменьшаются в размере, что приводит к увеличению анодной плотности тока и, как следствие, к их пассивации. Кроме того, после растворения основной массы анодов остаётся верхняя нерастворившаяся часть – «обсоски», которые требуют утилизации или переплавки.

Пластинчатые аноды нужно изготавливать в виде узких (120–150 мм) вертикально завешиваемых пластин. Расстояние между такими пластинами должно быть 25–30 мм. Такая конструкция анодов благоприятно сказывается на работе тыльной стороны анода. Кроме того, небольшие узкие аноды легче извлекать из ванны для осмотра и замены.

---

<sup>8</sup> НПА – никель полуфабрикатный анодный, НПАН – никель полуфабрикатный анодный непассивирующийся.

Аноды овального сечения более толстые, имеют большую рабочую поверхность, в процессе растворения их поверхность уменьшается значительно медленнее.

Наиболее предпочтительными являются насыпные аноды, которые представляют собой титановые корзины с помещёнными в них никелевыми шарами или нарубленными кусочками никеля (анодный материал). По мере растворения анодного материала содержимое корзины опускается (проседает) вниз. Этот процесс легко контролировать и регулярно добавлять анодный материал до полной загрузки корзины. Насыпные аноды являются практически безотходными и благодаря развитой поверхности позволяют работать на низких анодных плотностях тока, что очень важно с точки зрения предупреждения пассивации.

Во избежание загрязнения электролита анодным шламом никелевые аноды обязательно заключают в чехлы из хлориновой или полипропиленовой ткани. Предпочтение следует отдать полипропиленовой ткани, так как при случайном перегреве электролита выше 70 °С хлориновая ткань может давать усадку со значительным увеличением плотности. Слишком плотная ткань затрудняет диффузию ионов никеля от анода в объём раствора настолько сильно, что пассивация никелевых анодов становится неизбежной даже при достаточно высокой концентрации хлор-ионов.

В процессе работы поры в ткани в значительной мере забиваются нерастворимыми частицами шлама или гидроксидов, поэтому, в зависимости от интенсивности работы ванны никелирования, чехлы должны сниматься и простирываться от 1 до 4 раз в месяц. При снятии чехлов одновременно проводится визуальный контроль состояния анодов и, при необходимости, их замена.



#### ***2.4.1.4. Влияние параметров осаждения на свойства никелевых покрытий***

Структура и свойства никелевых покрытий в значительной мере зависят от таких параметров электролиза, как pH электролита, плотность тока, температура, перемешивание, наличие примесей и интенсивность фильтрации.

Ниже будет показано, что все они находятся не только в очень узких допустимых диапазонах, но и в тесной взаимосвязи между собой. Отклонение одного из параметров, неизбежно приводит к необходимости корректировки других. Для того чтобы грамотно и правильно управлять ходом процесса требуется глубокое понимание и знание причин и негативных последствий выхода любого параметра из допустимого диапазона.

#### ***Влияние кислотности электролита и плотности тока***

Кислотность электролита и плотность тока являются очень важными и взаимосвязанными параметрами электролита никелирования. Значение pH электролита никелирования должно находиться в довольно узком диапазоне ( $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$ ).

В процессе работы ванны никелирования pH электролита постоянно изменяется и, как правило, в большую сторону. Это связано с тем, что при нормальной активной работе анодов (без пассивации и соответствующего подкисления) за счёт совместного с никелем выделения на катоде водорода происходит подщелачивание электролита. Естественно, что наиболее сильное защелачивание электролита происходит в прикатодном пространстве.

Нижняя граница pH обусловлена несколькими причинами:

— При снижении pH катодный выход по току никеля резко снижается. Превышение анодного выхода по току никеля над анодным приводит

к пересыщению электролита по ионам никеля.

*Необходимо отметить, что для соблюдения постоянства концентрации ионов никеля необходимо организовать процесс таким образом, чтобы анодный выход по току был несколько выше катодного. Превышение анодного выхода по току необходимо для компенсации потерь никеля при проведении операций промывки, фильтрации, потерь в систему вентиляции с аэрозолями, потерь при стирке анодных чехлов и других (случайных) потерь. В промышленных электролитах, работающих в оптимальном режиме, анодный выход по току составляет около 100 %, а катодный 95÷97 %. Как правило, такое соотношение выходов по току отвечает условию постоянства концентрации ионов никеля в растворе.*

– При снижении pH увеличивается выход по току водорода. Выделяющийся на катоде атомарный водород может внедряться в кристаллическую структуру металла, молизоваться в дефектах кристаллической структуры, развивать там большие давления, что приводит к, так называемому, водородному охрупчиванию. Кроме того, увеличение количества выделяющегося водорода приводит к увеличению вероятности возникновения питтинга.

– При снижении pH уменьшается блеск покрытия. Выше было показано, что согласно одной из теорий механизма блескообразования появление блеска связано с наличием на поверхности катода очень тонкой гидроксидной плёнки коллоидного типа, которая образуется за счёт подщелачивания приэлектродного слоя при прохождении тока. Интенсивность подщелачивания напрямую связана с интенсивностью выделения водорода на катоде, которая, в свою очередь, зависит от плотности тока. Таким образом, для того чтобы гидроксидная плёнка всегда была очень тонкой, требуется pH электролита и плотность тока поддерживать таким образом, чтобы pH приэлектродного слоя всегда строго соответствовало только на-

чалу гидратообразования никеля<sup>9</sup>. Так, например, для удержания рН приэлектродного слоя на указанном уровне, снижение рН электролита требует увеличения плотности тока и наоборот – при увеличении рН необходимо работать на более низких плотностях тока.

Занижение рН электролита без увеличения плотности тока приведёт к растворению гидроксидной пленки, к снижению интенсивности блеска, наводороживанию основы, питтингу и снижению выхода по току никеля.

*Верхняя граница рН* лимитируется интенсивным гидратообразованием в прикатодном слое, что приводит к образованию более плотной и толстой гидроксидной плёнки, снижающей эффект блескообразования.

Кроме того, образование в прикатодном слое толстой и плотной плёнки гелеобразного гидроксихлорида и гидроксида никеля затрудняет процессы диффузии ионов никеля из объёма раствора к катоду. В результате затруднения диффузии и, соответственно, обеднения прикатодного слоя по ионам никеля снижается выход по току и происходит ещё более сильное защелачивание прикатодного слоя. Таким образом, ситуация ещё более усугубляется.

Основные соли никеля, включаясь в состав покрытия, делают его хрупким, шероховатым с темным жёлтоватым оттенком.

При работе с электролитом с рН, близким к 5,0, в состав электролита желательно вводить 5÷6 г/л фторида калия.

Как было показано выше, существуют электролиты специального назначения, в которых нижняя граница рН может достигать значений менее единицы. К таким электролитам относятся электролиты для осаждения никеля на нержавеющую сталь и другие легко пассивирующиеся металлы и сплавы. Высокая кислотность в этих случаях необходима для активации

---

<sup>9</sup> В электролитах, содержащих более одного моля на литр ионов двухвалентного никеля, начало гидратообразования соответствует значению рН = 6,7.

поверхности непосредственно в ванне никелирования. В таких электролитах выход по току очень мал, но благодаря высокой плотности тока (толчку тока) удаётся достичь выхода по току до нескольких процентов. Затяжка поверхности нержавеющей стали никелем проводится со специальными целями, например, под пайку, или как подслой под нанесение других функциональных покрытий.

Кислотность электролита в значительной мере определяет допустимый интервал плотностей тока. Чем ниже pH электролита, тем выше допустимая плотность тока.

Следует отметить, что измерение кислотности допускается только с помощью хорошо настроенного pH-метра. Определение pH с помощью индикаторной бумаги недопустимо, так как чувствительность индикаторной бумаги значительно ниже допустимого интервала pH электролита никелирования.

### ***Влияние катодной плотности тока***

Катодная плотность тока определяет производительность процесса никелирования. Современные электролиты никелирования могут работать в широкой области плотностей тока (от 0,5 до 8 А/дм<sup>2</sup>).

Катодная плотность тока зависит от таких факторов, как: температура, pH электролита, концентрация ионов никеля, наличие и интенсивность перемешивания. Нижняя граница 0,5 А/дм<sup>2</sup> соответствует минимальной плотности тока, при которой получают никелевые осадки удовлетворительного качества. Верхняя граница диапазона плотностей тока 8 А/дм<sup>2</sup> лимитируется диффузионными ограничениями и её превышение приводит к дендритообразованию.

Оптимальная катодная плотность тока для большинства электролитов никелирования находится в более узком диапазоне 3,5–5,0 А/дм<sup>2</sup>. Скорость осаждения никеля при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> составляет 1 мкм/мин. Использование плотностей тока ниже 3,5 А/дм<sup>2</sup> нежелательно, так как снижается скорость осаждения никеля и снижается интенсивность блеска. При плотностях тока выше 5 А/дм<sup>2</sup> возникает опасность пригаров на крайних деталях, поэтому требуется более интенсивное перемешивание, повышенная температура, более низкий pH и желательна замена борной кислоты на добавку, обеспечивающую более сильное буферирование.

### ***Влияние анодной плотности тока***

Оптимальная величина анодной плотности в современных электролитах находится в диапазоне 2,5÷3,0 А/дм<sup>2</sup>. Снижение анодной плотности тока ниже 2,5 А/дм<sup>2</sup> при оптимальной катодной плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup> требует превышения анодной поверхности над катодной в 1,5÷2 раза, что технически не всегда выполнимо. Работа анодов при плотностях тока выше 3 А/дм<sup>2</sup> невозможна из-за их пассивации.

Наибольшее влияние на величину катодной и анодной плотностей тока оказывает температура электролита.

### ***Влияние температуры***

Увеличение температуры позволяет в значительной мере снизить диффузионные ограничения и, как следствие, увеличить допустимую плотность тока. Оптимальной температурой является 55÷60 °С.

Работа при температурах ниже 50 °С приводит к необходимости снижения плотности тока. Так, например, при цеховой температуре 18÷25 °С и в отсутствии перемешивания величина катодной плотности тока, как правило, не превышает 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>. Необходимо также отметить,

что работа при низких температурах приводит к увеличению хрупкости покрытия и большей вероятности появления питтинга.

При повышении температуры до  $55\div 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  катодная плотность тока может быть увеличена до  $4\text{--}5\text{ А/дм}^2$ . Увеличение плотности тока выше  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к снижению блеска и чрезмерно сильному испарению электролита.

### ***Влияние перемешивания***

Перемешивание электролита, так же как и повышение температуры, способствует ускорению диффузионных процессов и поэтому позволяет увеличить допустимую катодную плотность тока в  $1,5\text{--}2$  раза. Кроме того, перемешивание снижает вероятность питтингообразования, так как способствует отрыву пузырьков водорода от поверхности катода.

Перемешивание осуществляется либо барботажем электролита сжатым воздухом, либо с помощью эжекторных форсунок. При использовании сжатого воздуха следует обращать внимание на его чистоту и отсутствие масла.

Достоинствами эжекторного перемешивания является то, что при использовании этого метода исключается вероятность загрязнения электролита маслом и снижается насыщение электролита кислородом воздуха, способствующее более ранней пассивации никелевого покрытия в процессе извлечения деталей из ванны и их транспортировки в ванну хромирования.

Иногда с целью снижения питтингообразования ванны никелирования оборудуют устройствами периодического встряхивания подвесных приспособлений. Встряхивание способствует не только удалению прилипших пузырьков водорода, но также создаёт эффект перемешивания. Покачивание катодных штанг также даёт положительный эффект.

## ***Влияние примесей***

Электролиты никелирования чрезвычайно сильно чувствительны к примесям. Загрязнение электролита примесями возможно вследствие следующих причин:

- коррозионное растворение деталей, упавших на дно ванны (примеси соответствуют составу металла упавших деталей);
- примеси меди, попадающие в электролит при неаккуратной чистке анодных и катодных штанг и контактных поверхностей опор-ловителей;
- примеси, попадающие при использовании низкосортных химикатов и некачественной воды при приготовлении электролита;
- коррозионное разрушение основного и вспомогательного оборудования вследствие нарушения футеровки металлических ванн, либо при использовании коммуникаций, фильтровальных установок и другого оборудования из некоррозионностойких материалов;
- использование низкосортного анодного материала;
- уровень электролита в технологических ваннах выше, чем уровень воды в промывных ваннах<sup>10</sup>;
- некачественная промывка деталей перед операцией никелирования;
- подвески с деталями оставляют в ванне никелирования без тока;
- сжатый воздух, применяемый для перемешивания, не очищен от масла;
- попадание органических загрязнений из непростиранных и невыщелаченных анодных чехлов;
- накопление продуктов электрохимического разложения блескообразующих добавок;

---

<sup>10</sup> Широко распространённая на производстве причина загрязнения электролитов обусловлена либо ошибками при проектировании гальванических ванн, либо слишком высоким уровнем электролита в ванне никелирования. Уровень переливного кармана в последней ступени каскадной ванны промывки должен быть всегда выше уровня электролита в технологической ванне. Наибольшую опасность загрязнения данная причина представляет в барабанных линиях никелирования.

– коррозионное растворение непрокрываемых участков на сложно-профилированных деталях (отверстия, узкие пазы и т. п.).

Трудно устранить лишь две последние причины. Всё остальное является следствием низкой технологической дисциплины на предприятии. Организационные мероприятия по устранению вышеперечисленных причин загрязнения никелевых электролитов позволяют существенно сократить частоту очистки электролита. Здесь будет уместно напомнить, что основной задачей технолога является не лечение ванн (их очистка), а профилактика загрязнения ванн. Если ванны загрязняются, то в первую очередь нужно найти и устранить причину загрязнения.

Вредными примесями в никелевом электролите являются, прежде всего, соли тех металлов, которые осаждаются на катоде при более положительном потенциале, чем потенциал никеля. Вследствие малой концентрации примеси всегда выделяются на предельном токе. По этой причине абсолютное количество восстанавливающихся на катоде примесей зависит только от их концентрации в растворе и не зависит от плотности тока. Отсюда также следует, что загрязнение катодного металла примесями будет тем выше, чем ниже плотность тока.

В присутствии даже очень малого количества (несколько миллиграммов на литр) меди, мышьяка, сурьмы, свинца на катоде образуются тёмные, иногда чёрные, губчатые осадки, вследствие преимущественного разряда ионов этих металлов с диффузионным контролем.

Наиболее часто электролиты никелирования загрязняются ионами железа и меди. При наличии железа в электролите в количестве 1 г/л никелевые покрытия отслаиваются и самопроизвольно растрескиваются уже в процессе нанесения покрытия. При значительных загрязнениях железом электролит приобретает оттенок болотной зелени. Хрупкие осадки получаются также в присутствии серы, которая включается в осадок за счёт восстановления органических серосодержащих добавок. Сера в электролит может попадать в процессе растворения непассивирующихся анодов.



Медь и цинк, включаясь в осадок, делают его пятнистым. Уже при содержании 0,01–0,02 г/л цинка на никелевом осадке появляются тёмные полосы, а при более высоких концентрациях цинка весь катод покрывается губчатым осадком чёрного цвета. Так как концентрация цинка в растворе невелика, то разряд его ионов происходит на предельном токе диффузии, что и обуславливает образование рыхлых осадков<sup>11</sup>. Совместное выделение цинка и никеля объясняется, по-видимому, тем, что выделение цинка на катоде из кислых растворов протекает при значительно меньшей поляризации, чем выделение никеля.

Свинец, присутствуя в электролите даже в небольших количествах, способствует образованию тёмного чешуйчатого осыпающегося осадка. Если в электролите образуется осадок сернокислого свинца, то он может действовать как механическая примесь.

Хром даже в очень малых количествах снижает выход по току никеля. При концентрации хрома 0,1 г/л никель на катоде вообще не выделяется. Попадание хрома в электролит никелирования может происходить в результате плохой промывки подвесных приспособлений, если на них производится и никелирование и хромирование деталей.

Алюминий в виде гидроксидов действует как механическая примесь, вызывая шероховатость и пористость.

Допустимое содержание, г/л: меди, цинка и кадмия 0,01 каждого, свинца 0,001, железа 0,1.

При загрязнении электролита механическими примесями (частишки шлама, пыль) образуются шероховатые покрытия.

Органические примеси могут привести к образованию питтинга и, как следствие, к точечной пористости.

---

<sup>11</sup> Свойство цинка давать чёрные осадки используется при получении чёрных никелевых покрытий. Для получения компактных чёрных осадков в электролит никелирования вводят  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в большом количестве (20–40 г/л).

## 2.5. Никелирование цинковых сплавов

Детали из цинковых сплавов подвергают защитно-декоративному никелированию или хромированию обычно по медному подслою. Трудности, возникающие при нанесении гальванических покрытий на цинк и цинковые сплавы, обусловлены электрооорицательным потенциалом и их большой химической активностью как в кислых, так и в щелочных электролитах. Большие затруднения вызывает также пористость литых изделий из цинковых сплавов, так как в поры могут попадать различные растворы, которые в дальнейшем, реагируя с цинком, могут вызывать отслаивание и разрушение покрытий.

Схема технологического процесса подготовки поверхности деталей из цинкового сплава выглядит следующим образом:

1. шлифование (без удаления литейной корочки);
2. полирование;
3. обезжиривание в органическом растворителе (если при полировании применялись водонерастворимые связующие);
4. химическое обезжиривание при температуре 60–80 °С в слабощелочном растворе с добавкой ПАВ;
5. промывка в горячей воде;
6. электрохимическое катодное или анодное обезжиривание в слабощелочном растворе без ПАВ;
7. промывка в тёплой воде;
8. активация в растворе 30–80 г/л  $H_2SO_4$  при температуре 18–30 °С до начала выделения пузырьков водорода;
9. каскадная холодная промывка.

Далее следует нанесение многослойного покрытия Cu-Ni-Cr по обычной для многослойных покрытий технологии с подслоем цианистой меди.

## 2.6. Никелирование нержавеющей стали

Никелирование коррозионно-стойких сплавов типа 12Х18Н10Т и им подобных сопряжено с рядом трудностей, связанных с наличием на их поверхности очень плотной пассивной плёнки, препятствующей сцеплению покрытия с основой. Активация в кислых растворах, как правило, не даёт положительных результатов, так как при последующей промывке нержавеющей сталь вновь мгновенно пассивируется. Для решения проблемы покрытия нержавеющей стали разработан ряд составов и технологических схем, основанных на том, что активация и нанесение никелевого покрытия (затяжка) проводятся в одном и том же высоко-хлоридном и очень кислом электролите никелирования. Надёжные результаты даёт предварительное никелирование в растворе, содержащем никель хлористый шестиводный (200–250 г/л) и соляную кислоту (50–100 г/л). Для активации поверхности нержавеющей стали детали предварительно выдерживаются в растворе без тока 0,5–1 минуту, а затем проводится никелирование в этом же растворе в течение 5 минут при плотности тока  $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$ . Температура электролита 18–30 °С. В зависимости от концентрации соляной кислоты выход по току никеля составляет 5–10 %. Температура электролита 18–30 °С.

За 5 минут электролиза на поверхности нержавеющей стали осаждается от 0,3 до 0,5 мкм никеля. Первоначальный толчок тока, в 1,5 раза превышающий рабочую плотность тока, первые 30 секунд способствует лучшему сцеплению никеля со сталью. После никелирования в указанном электролите детали промываются и завешиваются в ванну обычного никелирования для осаждения нужной толщины.

## 2.7. Чёрные никелевые покрытия

Чёрные никелевые покрытия применяются для увеличения светопоглощения в оптическом приборостроении и для декоративной отделки. Широкое использование чёрного никеля для декоративной отделки различных изделий обусловлено более высокой твёрдостью и прочностью по сравнению с оксидными плёнками.

Окраска чёрного никеля обусловлена металлическим никелем, диспергированным в массе гидроксида цинка и сульфидов никеля и цинка. Чёрный цвет аналогичен чёрному фотографическому изображению, образованному частицами серебра, равномерно распределёнными в массе желатина. Чёрное никелирование имеет ряд недостатков: низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и слабое сцепление с основным металлом, особенно при нанесении на сталь. Поэтому при осаждении чёрного никеля применяют предварительное нанесение подслоя меди или матового никеля. Толщина чёрного слоя никеля не превышает  $0,5 \div 1,0$  мкм. Коррозионная стойкость определяется коррозионной стойкостью подслоя, нанесённого под чёрный никель.

Ниже приведены типичные составы ванн чёрного никелирования, г/л:

Компоненты электролита	Номер электролита		
	1	2	3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75		144
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	38		
$\text{NaSCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15	15	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		75	
$\text{NH}_4\text{Cl}$		30	
$\text{ZnCl}_2$		30	
$(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			30
$\text{H}_3\text{BO}_3$			23
pH	$5,6 \div 5,9$	$4,9 \div 5,2$	$4,3 \div 4,7$
$I_k, \text{A/дм}^2$	$0,1 \div 0,5$	0,2	$0,2 \div 0,5$
$t, ^\circ\text{C}$	$25 \div 35$	$20 \div 25$	$55 \div 60$

Стабильность ванн заключается в контроле и регулировании pH посредством  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaOH}$ . Получение глубоко чёрного цвета зависит от правильного выбора плотности тока.

В качестве анодов используют никель и нержавеющую сталь типа 12Х18Н9Т. Время нанесения покрытия от 10 до 40 минут.

Для повышения коррозионной стойкости и сопротивления истиранию детали после покрытия чёрным никелем пассивируют в горячем 5 % растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и протирают салфетками, смоченными жидким смазочным маслом, либо покрывают бесцветным лаком.

Удаление некачественного чёрного никелевого покрытия производят в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте при  $18 \div 25$  °С в течение  $2 \div 4$  минут.

## **2.8. Очистка электролита никелирования**

Примеси меди и цинка удаляются из раствора путем селективной очистки, т. е. проработкой постоянным током ( $i_k = 0,1 \div 0,2$  А/дм<sup>2</sup>) при интенсивном перемешивании. Для этого на катодные штанги навешиваются гофрированные стальные катоды, имеющие большую поверхность, чем плоские катоды. С целью снижения вероятности совместного выделения никеля электролит иногда подкисляют до pH = 3. Проработку проводят до тех пор, пока на катоде не начнет выделяться светлый осадок никеля.

Для удаления железа в раствор при рабочем pH вводят пероксид водорода, который окисляет ионы двухвалентного железа до трехвалентного, в результате чего, последние выпадают в осадок в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Выпавший гидроксид отфильтровывается<sup>12</sup>. Процесс гидратообразования проходит довольно медленно, поэтому после введения окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) фильтрацию следует проводить не ранее, чем через сутки.

---

<sup>12</sup> После фильтрации очищаемого электролита необходимо удалять осадок с фильтровальных чехлов фильтра. Невыполнение этого правила приведёт к обратному растворению гидроксидов железа при последующей фильтрации более кислого электролита.

Органические примеси, вызывающие питтинг и пористость, удаляют путем окисления их пероксидом водорода или перманганатом калия с последующей обработкой активированным углем.

При интенсивной эксплуатации ванны никелирования необходимо осуществлять непрерывную фильтрацию электролита, так как залогом качественного никелевого покрытия является чистота электролита, его идеальная прозрачность и соответствие pH норме.

*Анализ электролита.* Анализ электролита на присутствие примесей проводится либо аналитическими методами в центральной заводской лаборатории, либо с помощью ячейки Хулла в цеховых лабораториях. Ячейку Хулла можно использовать для определения достаточности блескообразующих добавок при корректировке электролита.

Для обеспечения нормальной работы ванны pH электролита замеряют не реже одного раза в смену.

Наличие в электролите железа и механических примесей можно определить по внешнему виду электролита. Для этого достаточно налить электролит в прозрачный стакан и посмотреть на свет. Качественный электролит должен быть абсолютно прозрачным и иметь изумрудно-зеленый цвет. Если цвет электролита с оттенком болотной зелени, то это свидетельствует о наличии значительного количества примеси железа. Если электролит недостаточно прозрачен, то это указывает на наличие гидроксидов или механических примесей в виде взвешенных частичек пыли. Прежде чем приступить к фильтрации электролита, необходимо довести pH до нормы и выдержать сутки, чтоб гидроксиды никеля растворились, в противном случае на фильтре остается значительное количество дорогостоящих соединений никеля.

Если загрязнение электролита всё-таки произошло, то очистку следует проводить по следующей схеме:

Полная (комплексная) очистка электролита никелирования проводится в несколько этапов.

Первый этап: предварительно перед селективной очисткой проводят очистку электролита от железа путём окисления его до 3-х валентного состояния пероксидом водорода. Для этого в раствор вводят 30 % раствор пероксида водорода из расчёта 1 мл на 1 литр раствора.

При рабочем pH ионы 3-х валентного железа гидролизуются и выпадают в осадок в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для более полного осаждения железа электролит подщелачивают до  $\text{pH} = 6,0$  добавкой кальцинированной соды или углекислого никеля. Электролит интенсивно перемешивают 1–3 часа и дают отстояться. Процесс окисления и гидролиза железа происходит не мгновенно, поэтому фильтрацию необходимо проводить не ранее чем через 8–16 часов после введения пероксида водорода. Это необходимо ещё и для того, чтобы избыток пероксида успел разложиться.

Введение в электролит пероксида водорода позволяет совместно с железом произвести очистку от хрома. При наличии шестивалентного хрома пероксид водорода действует на шестивалентный хром не как окислитель, а как восстановитель. При этом сам пероксид водорода, восстанавливая шестивалентный хром, окисляется до кислорода по реакции.



Для ускорения процесса желательно электролит подкислить до  $\text{pH}=3$ . После этого с помощью углекислого никеля доводят  $\text{pH} = 6,0$  и ванну прогревают до  $70^\circ\text{C}$  в течение 30 минут для удаления излишка пероксида. Далее ванну фильтруют.

При наличии в электролите алюминия, последний при  $\text{pH} = 6,0$  будет

гидролизаться и отфильтровываться совместно с железом и восстановленным хромом.

После фильтрации рН электролита доводят до рабочего значения, а при необходимости селективной очистки – до  $\text{pH} \approx 3$ .

Необходимо отметить, что при обработке раствора пероксидом водорода возможно частичное окисление органических примесей и блескообразующих добавок. Окисление органических примесей желательно, т. к. некоторые органические загрязнения лучше удаляются активированным углем. Окисление добавок нежелательно, поэтому после очистки электролита требуется корректировка по добавкам.

Второй этап: после фильтрации и удаления гидроксидов железа и хрома электролит подкисляют до  $\text{pH} \approx 3$ . Подкисление проводится для того, чтобы в процессе дальнейшей селективной очистки от ионов меди и цинка выход по току никеля на гофрированном катоде был как можно ниже, что необходимо для снижения потерь никеля при очистке. Подкисление практически никак не повлияет на выход по току меди и цинка так как и тот и другой металл выделяются на катоде из кислых растворов с довольно высоким выходом по току.

Плотность тока выбирается в зависимости от степени загрязнения электролита и, как правило, не превышает  $0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$ . Увеличение плотности тока не приводит к увеличению скорости очистки, т. к. скорость осаждения примесей на катоде, из-за их малой концентрации, зависит только от скорости подвода ионов примеси к катоду. Поэтому, для увеличения скорости очистки необходимо создавать условия для более быстрого подвода ионов примеси из глубины раствора к поверхности катода (интенсивное перемешивание, нагрев, увеличение поверхности катода).

Для увеличения поверхности катод делают гофрированным (гармошкой). Желательно гофры делать более крупные, с таким расчётом, чтобы по ширине гофрированный катод занимал как можно больше пространства между анодами. Угол перегиба нужно сделать не менее  $90^\circ$  градусов,



а лучше 60 или даже 45. При такой конструкции катода он будет напоминать катод в ячейке Хулла.

На выступающих частях катода (ближних к аноду) плотность тока будет наибольшей и здесь может быть достигнут потенциал восстановления всех примесей, включая потенциал электроотрицательного цинка. Во впадинах плотность тока минимальна — там возможно восстановление только ионов меди.

Первоначально на гофрированном катоде осадок имеет грязно-серый цвет и содержит большое количество примесей. По мере очистки электролита осадок светлеет. Процесс очистки нужно проводить до получения светлых осадков на всей поверхности гофрированного катода.

В зависимости от степени загрязненности электролита очистка может длиться от нескольких часов до нескольких суток. Перемешивание обязательно!

Третий этап: после окончания селективной очистки рН электролита необходимо довести до нормы. Подщелачивание электролита растворами щелочей сопряжено с опасностью выпадения гидроксидов никеля и их потерей при последующем фильтровании. Лучше подщелачивание проводить углекислым никелем или кальцинированной содой. Для снижения гидратообразования раствор нужно вливать тонкой струйкой при интенсивном перемешивании. Тем не менее даже при таком способе подщелачивания электролита вероятность гидратообразования не исключается и раствор может потерять свою прозрачность.

Нужно помнить, что при последующей выдержке электролита образовавшиеся гидроксиды частично растворяются, что приведёт к увеличению рН. Поэтому в случае помутнения раствора в процессе подщелачивания необходимо заканчивать подщелачивание до значения рН на  $0,1 \div 0,2$  единицы меньше оптимального значения, т. е. при  $\text{pH} \approx 4,1$ .

Растворение выпадающих гидроксидов никеля в очень малом избыт-

ке кислоты происходит очень медленно, поэтому перед фильтрацией необходимо выдержать электролит в течение нескольких часов.

Иногда для того, чтобы снять проблемы, связанные с доведением pH раствора, перед селективной очисткой раствор не подкисляют, но в этом случае потеря никеля за счёт соосаждения его на гофрированном катоде совместно с примесями неизбежна.

Четвёртый этап: Очистка электролита от органических примесей. Проводится путём обработки активированным углем. Обработку лучше проводить в отдельной ванне, так как рабочую ванну потом очень трудно отмыть от мелкой угольной пыли. Обычно электролит перекачивают в запасную ванну через фильтр с насосанным активированным углем на фильтрующую поверхность фильтровальной установки.

Перед применением свежего активированного угля его необходимо обработать 0,1 Н раствором HCl. Дело в том, что уголь имеет щелочную реакцию, вследствие чего при контакте с электролитом никелирования происходит моментальное заполнение пор активированного угля гидроксидами никеля. В результате уголь полностью теряет адсорбционную способность.

Как уже было сказано, чистый электролит должен быть идеально прозрачен и иметь изумрудно-зелёный цвет. Никелевые электролиты наиболее чувствительны к загрязнениям и поэтому требования к их чистоте предъявляются очень жесткие.

## **2.9. Экспериментальная часть**

Эксперименты проводятся на учебной гальванической линии, которая включает в себя следующие ванны:

- ванна электрохимического обезжиривания. Имеется возможность проводить обезжиривание как на аноде, так и на катоде;
- ванна проточной теплой промывки. Ванна травления (активации) в серной кислоте. Имеется возможность электрохимического травления;

- ванна проточной холодной промывки;
- ванна никелирования, оборудованная устройствами поддержания постоянной температуры, воздушного перемещения и реверса.

В качестве возможных вариантов задания могут быть даны исследования влияния различных факторов (плотности тока, температуры, перемешивания, качества предварительной подготовки) на качество никелевых покрытий.

Катодная плотность тока задается преподавателем либо определяется с помощью ячейки Хула.

*Определение времени покрытия.* Время покрытия рассчитывается исходя из выбранной плотности тока и требуемой толщины покрытия.

Время электролиза можно рассчитать по формуле:

$$\tau \frac{\delta \cdot \rho}{i \cdot K_{\text{Э}} \cdot Bm} (\text{час}), \quad (2.8)$$

где  $\delta$  – толщина покрытия, см;

$\rho$  – плотность никеля, г/см<sup>3</sup>;

$i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;

$K_{\text{Э}}$  – электрохимический эквивалент никеля, г/А · ч;

$Bm$  – выход по току никеля (~ 0,97).

Ориентировочный расчет времени покрытия можно провести устно, зная, что при плотности тока 5А/дм<sup>2</sup> скорость осаждения составляет 1 мкм/мин.

*Определение силы тока при операции обезжиривания и никелирования.* Предварительно необходимо определить величину поверхности деталей, навешиваемых на подвеску. Расчет поверхности деталей проводится путем обмера их с помощью линейки или штангенциркуля. При наличии

резьбы поверхность нарезанной части умножается на 2. Сила тока рассчитывается путем умножения поверхности деталей на выбранную плотность тока. Суммарная сила тока не должна превышать 10 А. В случае превышения указанной величины нужно уменьшить количество деталей или снизить плотность тока. Ограничение силы тока обусловлено ограниченной мощностью лабораторного выпрямителя.

Ход выполнения работы. С целью обеспечения качественного сцепления покрытия, хорошего блеска, минимальной пористости перед операцией никелирования детали необходимо тщательно подготовить. При наличии на поверхности деталей ржавчины и различных шероховатостей их необходимо обработать наждачной бумагой до металлического блеска.

Кроме того, необходимо тщательно зачистить электродные штанги на электрохимических ваннах. При наличии на поверхности штанг загрязнений возможен плохой контакт подвески со штангой, в результате чего могут быть перерывы в токе, что недопустимо при операции никелирования. Зачистку штанг недопустимо проводить над зеркалом электролита.

Затем детали монтируются на подвеску с помощью проволоки или подвешиваются на крючок, а сама подвеска завешивается на штангу ванны обезжиривания.

Обезжиривание можно проводить как химически, так и электрохимически. Состав раствора обезжиривания приведен в табличке у ванны обезжиривания. Температура раствора обезжиривания поддерживается автоматически на уровне  $55\div 60$  °С. Время обезжиривания выбирается в зависимости от степени загрязненности детали и способа обезжиривания и составляет от 1 до 6 мин. Плотность тока также зависит от степени загрязненности деталей и может быть в пределах  $(2\div 6)$  А/дм<sup>2</sup>, но величина тока не должна быть более 15 А (ограничение по току обусловлено мощностью выпрямителя). По истечении времени обезжиривания необходимо вначале

выключить ток, а затем перенести подвеску в ванну теплой промывки.

Теплая промывка. Время операции промывки обычно составляет  $(0,5 \div 1)$  мин. Температура промывной воды поддерживается автоматически на уровне  $55 \div 60$  °С. При наличии в воде загрязнений с помощью вентиля включается проток. По окончании промывки подвеска переносится в ванну травления.

Травление (активация). Травление проводится в растворе серной кислоты с концентрацией 200 г/л. Время травления зависит от наличия на поверхности деталей ржавчины. В том случае, если механическим способом не удалось удалить всю ржавчину, время травления составляет  $15 \div 30$  мин. Если на поверхности деталей нет видимых оксидных пленок, то длительное травление не требуется, достаточно в этом же растворе обработать деталь в течение  $\approx 1$  мин. Такая обработка проводится для снятия тонкой естественной оксидной пленки и выявления кристаллической структуры основы. По окончании процесса детали переносятся в ванну холодной промывки.

Холодная промывка. Время операции промывки обычно составляет  $(0,5 \div 1)$  мин. При наличии в воде загрязнений с помощью вентиля включается проток. Скорость протока воды устанавливается невысокой. По окончании промывки подвеска переносится в ванну никелирования.

Никелирование. После погружения подвески с деталями в ванну никелирования включается тумблер выпрямителя и плавно устанавливается заранее рассчитанная сила тока. Перемешивание электролита сжатым воздухом должно быть заранее включено. Необходимо заранее проверить, надежен ли контакт подвески со штангой. Плохой контакт проявляется в колебании стрелки амперметра.

Время никелирования выдерживается в соответствии с заранее проведенными расчетами. Температура электролита в ванне никелирования

поддерживается автоматически на уровне  $55 \div 60$  °С.

Состав электролита приведен на табличке у ванны никелирования.

По окончании процесса выключается тумблер тока и подвеска вынимается из ванны, выдерживается несколько секунд над ванной для стекания электролита и переносится в предыдущую ванну промывки.

Холодная промывка. Время операции промывки обычно составляет  $(0,5 \div 1,0)$  мин. При наличии в воде загрязнений с помощью вентиля включается проток. По окончании промывки детали демонтируются с подвески и сушатся.

Далее в соответствии с заданием проводятся необходимые испытания качества покрытия.

### **3. АНОДНАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЯ**

Алюминий и его сплавы находят весьма широкое применение: от изготовления предметов быта до аппаратов авиационной и космической техники. В соответствии с этим всегда актуальны вопросы коррозионной защиты и декоративной отделки изделий из этих материалов.

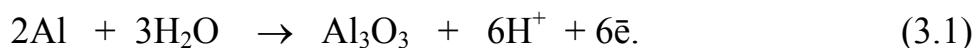
Стандартный электродный потенциал алюминия имеет величину  $-1,66\text{ В}$ , что обуславливает его термодинамическую неустойчивость и способность к взаимодействию с кислородом воздуха с образованием так называемой «естественной» оксидной пленки толщиной 1–2 мкм. Наличие оксидной пленки придает алюминию пассивность, но вследствие малой толщины её защитные свойства недостаточны для надежной защиты алюминиевых деталей.

Технология гальванохимической обработки алюминия, называемая анодным оксидированием (анодированием), направлена на создание на поверхности обрабатываемой детали искусственной оксидной пленки, свойства которой можно регулировать изменением состава электролита и технологических параметров процесса. Анодно-оксидные покрытия могут быть твёрдыми и относительно мягкими, хрупкими и относительно эластичными, пористыми и беспористыми, прозрачными и непрозрачными, бесцветными и цветными и т. д.

#### **3.1. Механизм образования оксидного слоя при анодировании алюминия**

Механизм формирования на алюминии искусственной оксидной плёнки довольно сложен. В настоящее время существует три теории, описывающие механизм формирования оксидной плёнки. Первая наиболее простая модель механизма формирования оксидной плёнки представлена ниже:

В слабокислой и нейтральной среде поверхность алюминия всегда покрыта естественной тонкой пористой пленкой оксида. При анодной поляризации алюминия происходит его дальнейшее окисление по реакции:

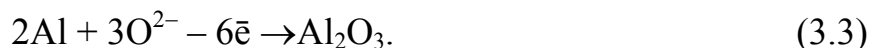


Этот процесс является результатом двух частных реакций:

1. Со стороны раствора вследствие высокой напряженности поля на границе «оксид алюминия – электролит» происходит диссоциация воды по реакции:



2. Под действием электрического поля электроотрицательные ионы кислорода мигрируют через пористую плёнку естественного оксида к поверхности алюминиевого анода. Достигая поверхности анода, ионы кислорода отдают электроны во внешнюю цепь и окисляют поверхность алюминия.



В результате этой реакции на поверхности алюминия под порами естественной оксидной плёнки формируются линзообразные (полусферические) ячейки оксида алюминия, срастающиеся в процессе окисления металла в сплошной слой оксида – барьерный слой (рис. 3.1). По мере роста толщины барьерного слоя миграция ионов  $\text{O}^{2-}$  сквозь оксидную плёнку постепенно затрудняется вследствие снижения градиента потенциала внутри оксидной плёнки. Для поддержания градиента потенциала на достаточно высоком уровне необходимо повышать напряжение на ванне. Если этого не происходит, рост толщины оксидной пленки прекращается. Исследованиями показано, что толщина беспористого оксидного слоя является функцией формирующего напряжения и определяется величиной 14 Å/V. Отсюда нетрудно подсчитать, что при формирующем напряжении, напри-



мер, 10 Вольт ориентировочная толщина беспористого барьерного слоя составляет всего 0,014 мкм.

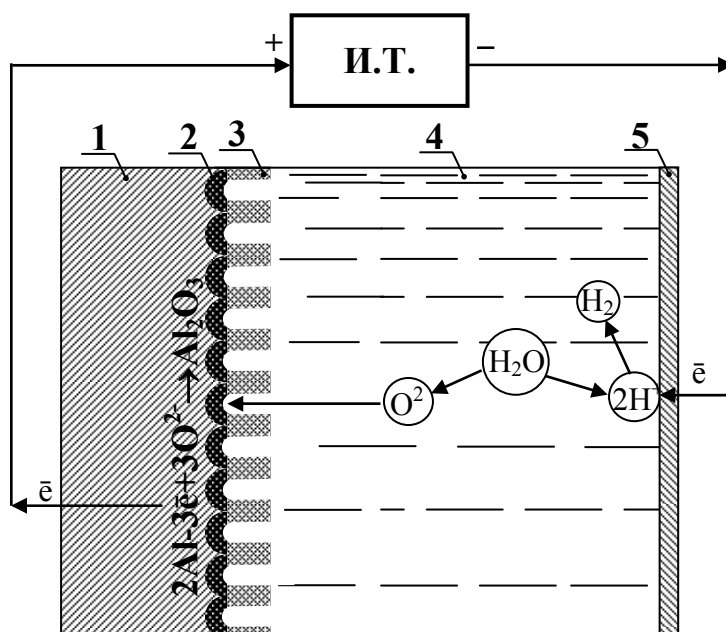


Рис. 3.1. Схема образования барьерного слоя при анодном оксидировании алюминия. 1 – алюминий, 2 – оксидный барьерный слой, 3 – пористая естественная оксидная плёнка, 4 – электролит, 5 – свинцовый катод

Дальнейший ход процесса зависит от способности электролита растворять оксид алюминия. Если оксидная пленка нерастворима в электролите, то рост ее толщины прекращается при достижении предела, отвечающего приложенному напряжению. Толщина таких пленок обычно не превышает 0,01÷0,03 мкм, они практически беспористы, имеют высокое электрическое сопротивление. Пленки такого типа применяются в производстве электролитических конденсаторов, а также для защиты металлических зеркал и рефлекторов от окисления. Беспористые пленки получают в электролитах, представляющих собой растворы борной кислоты с бурой или карбонатом натрия, лимонной и некоторых других органических кислот. Главное требование, предъявляемое к таким электролитам анодирования, – слабая способность растворять оксид алюминия.




В том случае, если анодное оксидирование проводится в электроли-

те, способном растворять  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (растворы сильных кислот), то рост оксидной пленки определяется результатом двух процессов, одновременно протекающих на аноде:

- образование оксидной плёнки за счёт анодного окисления алюминия;
- химическое растворение оксидной пленки в электролите.

В начальные моменты оксидирования в соответствии с законом Ома ток локализуется в порах естественной оксидной плёнки, так как сопротивление в порах плёнки существенно ниже. С одной стороны, локализация тока в порах приводит к росту скорости образования оксидной плёнки под донышком поры на границе «металл-раствор». С другой стороны, в результате локализации тока барьерный оксидный слой наиболее сильно разогревается в районе донышка поры и поэтому скорость растворения оксидного слоя на донышке поры оказывается более высокой. Таким образом, дно пор представляет собой фронт процесса электрохимического формирования оксидной плёнки и химического процесса её растворения. Это приводит к углублению пор. Динамика формирования оксидной плёнки представлена на рис. 3.2.



*Рис. 3.2. Этапы формирования упорядоченной ячеистой структуры пористой части оксидной плёнки:  – естественная оксидная плёнка,  – анодная оксидная плёнка,  – алюминий*

Из рисунка видно, что в процессе роста оксидной плёнки толщина барьерного слоя (толщина донышка поры) остаётся постоянной и донышко поры как бы движется вглубь алюминиевой основы.

Растворение внешнего слоя оксидной плёнки со стороны электроли-

та происходит весьма незначительно, так как температура внешнего слоя, граничащего с холодным электролитом, значительно ниже, чем у доньшка поры.

Необходимо отметить, что рост толщины оксидной плёнки происходит не только за счёт её формирования, но и за счёт превышения объёма оксида по сравнению с объёмом металла, из которого выросла оксидная плёнка. Это приводит к тому, что при анодировании размер деталей несколько увеличивается (примерно на одну треть толщины оксидной пленки).

Скорость формирования пленки зависит от плотности тока, а скорость растворения – от травящего действия электролита, определяемого его составом и температурой. Таким образом, путем подбора состава электролита и параметров процесса можно управлять толщиной и свойствами получаемых оксидных пленок.

В последние годы были высказаны новые взгляды на механизм формирования оксидных плёнок на алюминии, основанные на коллоидно-электрохимических представлениях. По этой теории анодный оксид представляет собой ориентированные электрическим полем мицеллы геля оксида алюминия. Частицы геля расположены перпендикулярно поверхности металла. Поры в плёнке образуются по контурам соприкасающихся друг с другом мицелл и заполнены электролитом.

Коллоидно-электрохимическая теория получила сравнительно широкое распространение, но и она не объясняет некоторые особенности роста и строения оксида (например, не ясны причины свечения анода при анодной поляризации). В связи с этим была выдвинута плазменная теория окисления. Согласно этой теории барьерный слой постоянного типа, как это обычно понимают, не существует. Теория предполагает, что в процессе анодной поляризации под оксидной плёнкой имеется очень тонкий слой плазмы, плотно прилегающий к поверхности металла. Расположенный под оксидом плазменный слой обуславливает равное (без микропробоев) све-

чение анода, а при выключении тока он преобразуется в сплошной барьерный слой. Рост плёнки в высоту происходит из непрерывно обновляющейся низкотемпературной плазмы, которая силой электрического поля выталкивает из себя потоки ионов  $Al^{3+}$  и дополняет их потерю за счёт решётки металла.

### **3.2. Технологический процесс анодирования алюминия в растворе серной кислоты**

Наибольшее распространение в промышленности получил процесс анодного оксидирования алюминия в растворе серной кислоты благодаря дешевизне электролита и относительной легкости управления процессом.

Для анодирования используются растворы серной кислоты с концентрацией от 100 до 300 г/л. Изменение концентрации серной кислоты в указанном диапазоне не оказывает решающего влияния на свойства получаемой анодной пленки. Главными факторами, определяющими ее свойства, являются температура электролита и плотность тока.

Очевидно, что температура и плотность тока оказывают противоположное влияние на толщину оксидной пленки. Увеличение температуры приводит к росту скорости растворения оксидного слоя и уменьшению его толщины. Увеличение плотности тока приводит к увеличению скорости образования оксида и ведет к росту толщины слоя. Таким образом, для получения толстых анодных покрытий следует уменьшать температуру электролита и увеличивать плотность тока. При этом следует учитывать, что использование слишком высоких плотностей тока приводит к повышенному выделению джоулева тепла при формировании оксидной пленки, локальному разогреву электролита в порах и ускорению растворения оксида, что в ряде случаев может приводить к полному его разрушению («мажущиеся» анодные покрытия).

На практике используются следующие составы электролита и режимы анодирования:

1. Для антикоррозионного анодирования алюминия и его сплавов (толщина пленки до 15 мкм):

Серная кислота .....180÷200 г/л;  
Анодная плотность тока .....1÷2 А/дм<sup>2</sup>;  
Температура процесса .....13÷25 °С;  
Количество электричества .....35 А · мин/дм<sup>2</sup>;  
Напряжение на ванне .....13÷24 В.

Время анодирования определяется исходя из общего количества электричества в зависимости от выбранной плотности тока.

2. Для получения толстых износостойких и теплозащитных оксидных пленок (толщина до 100 мкм):

Серная кислота .....180÷200 г/л;  
Анодная плотность тока ..... 2÷10 А/дм<sup>2</sup>;  
Температура процесса ..... –7÷ –10 °С;  
Количество электричества ..... до 250 А · мин/дм<sup>2</sup>;  
Напряжение на ванне ..... 23÷80 В;  
Время анодирования ..... до 2,5 час.

Время анодирования и температура электролита определяются необходимой толщиной пленки и выбранной плотностью тока.

Свежеприготовленный раствор серной кислоты агрессивен по отношению к алюминиевым деталям, что может приводить к их растравливанию. Для снижения агрессивности свежеприготовленного раствора серной кислоты в него вводят сернокислый алюминий в концентрации 15–20 г/л. После этой операции проработка не требуется.

Этого же эффекта можно добиться путем анодного растворения алюминия до концентрации 2÷4 г/л (по Al<sup>3+</sup>). Экономически и технологи-

чески эта процедура нецелесообразна.

Ориентировочный расчет толщины получаемой оксидной пленки можно производить по формуле:

$$\delta = 0,3 \cdot Q, \quad (3.4)$$

где  $\delta$  – толщина плёнки, мкм;

$Q$  – количество пропущенного электричества,  $A \cdot \text{мин}/\text{дм}^2$

Для анодирования алюминия и его сплавов может применяться переменный ток промышленной частоты. Возможность применения переменного тока для анодирования обусловлена полупроводниковыми свойствами образующегося оксида. Преимущества переменного тока заключаются в отсутствии необходимости применения выпрямителей, возможность завешивания деталей на все штанги ванны, меньшее сопротивление системы протеканию тока и, как следствие, меньшие локальные перегревы электролита, что позволяет использовать более высокие плотности тока, чем при применении постоянного тока.

При выборе способа обработки поверхности алюминиевых деталей необходимо иметь в виду, что качество оксидных плёнок зависит от чистоты алюминия. Качественные анодные оксидные плёнки получаются только на чистом алюминии. Наиболее трудно анодному оксидированию поддаются литейные алюминиевые сплавы, содержащие в своём составе кремний и медь.

Получаемые пористые оксидные пленки, как правило, подвергаются дальнейшей обработке, имеющей своей целью повышение коррозионной стойкости, придание специальных свойств и улучшение декоративного вида поверхности.

Для повышения коррозионной стойкости поры оксидной пленки наполняют в растворе бихромата калия, в дистиллированной воде, в слабо-

кислых (рН 4,5–5,5) растворах серной кислоты или азотнокислого аммония. Суть процесса наполнения состоит в образовании в порах оксидного слоя основных хроматов (при наполнении в хроматном растворе) или гидроксида алюминия.

Оксидная пленка, благодаря высокой пористости (до 30 %), обладает высокой адгезией и прекрасно окрашивается как органическими, так и неорганическими красителями. Чистота и яркость окрашенных изделий зависит от предварительной подготовки поверхности. Наилучшие декоративные эффекты достигаются путём предварительного полирования алюминиевой поверхности.

### **3.3. Технологический процесс электрополирования алюминия**

Существуют три способа полирования металлов:

- механический;
- химический;
- электрохимический.

#### **3.3.1. Механический способ**

Механический способ полирования алюминия применяется довольно редко, так как имеет много недостатков:

- трудности полирования изделий со сложным профилем, особенно при наличии рельефного рисунка;
- высокая вероятность втирания полирующих материалов в поверхностный слой алюминия, обладающего относительно невысокой твёрдостью, что неизбежно приводит к дефектам при окраске;
- трудности полирования изделий из тонких листовых материалов, которые нельзя подвергать механическим воздействиям в процессе полирования во избежание деформаций;

— возникновение остаточных напряжений в поверхностном слое алюминия.

### **3.3.2. Химический способ**

Химический способ заключается в погружении изделия в смесь высококонцентрированных кислот (ортофосфорная, азотная, серная). В зависимости от марки алюминиевого сплава температура раствора может изменяться от 65 до 110 °С.

Сущность процесса заключается в следующем. В первые секунды после погружения алюминиевого изделия в раствор концентрированных кислот происходит интенсивное травление металла. Вследствие очень высокой скорости процесса продукты травления не успевают диффундировать в объём раствора и, скапливаясь у поверхности металла, образуют вязкую плёнку. В результате образования вязкой приповерхностной плёнки скорость травления замедляется и происходит растворение только микровыступов, которые возвышаются над поверхностью вязкой плёнки или близки к её поверхности. В результате растворения микровыступов шероховатость поверхности снижается. Время полирования составляет от 1 до 5 мин.

Достоинство химического полирования состоит в том, что данный процесс не требует источников постоянного тока и плотных контактирующих приспособлений, позволяет полировать изделия сложной конфигурации любых габаритов. Однако данный процесс имеет существенные недостатки: сравнительно небольшой срок службы растворов и трудность их корректирования и регенерации. Кроме того, качество полирования при химическом способе недостаточно высокое. В ряде случаев при химическом полировании выделяются вредные газы ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , и др.).

### **3.3.3. Электрохимический способ**

Механизмы процессов химического и электрохимического полирования схожи. Разница заключается в следующем: при химическом способе



поддержание условий, благоприятствующих растворению микровыступов, можно обеспечить только путём поддержания постоянства состава электролита и его температуры, что при массовом производстве весьма затруднительно.

При электрохимическом способе ход процесса стабилизируется главным образом путём поддержания постоянства плотности тока, что не представляет никаких технических затруднений. Таким образом, при электрохимическом способе качество полирования в меньшей степени зависит от свойств быстроизменяющегося состава электролита.

Рассмотрим подробнее состав электролита, режимы электролиза и механизм электрохимического способа полирования.

Примерный состав электролита и режимы электролиза следующие:

- ортофосфорная кислота (плотность = 1,73) – 900÷1200 г/л;
- серная кислота (плотность = 1,73) – 350÷500 г/л;
- хромовый ангидрид – 55÷75 г/л;
- температура – 70÷80 °С;
- анодная плотность тока – 20÷40 А/дм<sup>2</sup>.

Изделие навешивают в электролит в качестве анода (катодом служит листовая свинец). Благодаря очень высокой концентрации кислот и малому содержанию воды (вода в составе исходных кислот) электролит представляет собой достаточно вязкую жидкость. Вязкость раствора кислот должна быть такой, чтобы диффузионные процессы отвода продуктов анодной реакции были затруднены, но выделяющиеся на поверхности изделия пузырьки кислорода могли свободно отделяться от поверхности. Поэтому вязкость электролита, определяемая составом электролита, имеет очень важное значение.

Основным компонентом, придающим раствору достаточно высокую вязкость, является концентрированная фосфорная кислота. Её концентрация обычно бывает в диапазоне 900÷1200 г/л. Снижение концентрации

фосфорной кислоты ниже 900 г/л приводит к травлению изделия, а при увеличении концентрации свыше 1200 г/л растравливания не происходит, но раствор становится настолько вязким, что отделение пузырьков кислорода от поверхности изделия затрудняется.

Алюминий является очень активным амфотерным металлом и поэтому склонен к интенсивному растравливанию как в щелочах, так и в кислотах, что является недопустимым при проведении процессов полирования. Для того чтобы снизить вероятность химического растравливания алюминия, воду в электролит полирования практически не добавляют. Так делается потому, что в отсутствии воды концентрированная фосфорная кислота диссоциирует очень слабо и поэтому не обладает травящим действием.

С другой стороны, отсутствие диссоциации делает фосфорную кислоту малоэлектропроводной, что не позволяет использовать высокие плотности тока.

Для повышения электропроводности в состав электролита вводят серную кислоту. Серная кислота диссоциирует значительно легче и поэтому существенно увеличивает электропроводность электролита, что позволяет поддерживать плотность тока на достаточно высоком требуемом уровне ( $20 \div 40 \text{ А/дм}^2$ ).

В отсутствии серной кислоты электропроводность раствора настолько мала, что при высоких плотностях тока возможны локальные пробой и, как следствие, точечное травление (точечные язвы на поверхности алюминия). Таким образом, введение до 30 % более легко диссоциирующей серной кислоты существенно повышает электропроводность и снижает вероятность образования язв.

Введение в электролит сильного окислителя (хромового ангидрида) способствует образованию на полируемой поверхности пассивирующей оксидной плёнки, что ещё более снижает вероятность растравливания по-

верхности алюминия. Увеличение концентрации хромового ангидрида свыше 80 г/л невозможно вследствие его ограниченной растворимости в растворах концентрированных кислот. Поскольку растворимость хромового ангидрида увеличивается с увеличением температуры электролита, температура поддерживается в пределах  $70 \div 90$  °С.

При включении тока в первые моменты происходит интенсивное растворение поверхностного слоя металла. Известно, что поверхность металла структурно и энергетически неоднородна, на её поверхности имеются как более, так и менее активные участки. Так, например, ребра зёрен металла более активны, чем грани. В условиях обычного травления преимущественно растворяются более активные участки, что приводит не к сглаживанию поверхности, а наоборот – к проявлению кристаллической структуры.

При электрополировании в условиях высоких анодных плотностей тока вследствие высокой вязкости раствора отвод продуктов анодного растворения затрудняется, что приводит к образованию на поверхности металла ещё более вязкого оксидно-солевого слоя. Наличие этого слоя нивелирует различие в скорости растворения энергетически неоднородных микроучастков и подавляет проявление структурной неоднородности поверхности. В результате такой глубокой пассивации происходит преимущественное растворение микровыступов и сглаживание поверхности металла.

Плотность тока поддерживается в пределах  $20 \div 40$  А/дм<sup>2</sup>. При плотностях тока ниже 20 А/дм<sup>2</sup> скорость образования продуктов анодной реакции ниже скорости их диффузионного отвода и поэтому образование вязкого оксидно-солевого слоя у поверхности металла не происходит – процесс идёт в режиме обычного травления.

Плотности тока выше 40 А/дм<sup>2</sup> также не рекомендуются, так как возможны локальные пробой и, как следствие, возникновение язв.

В процессе электрополирования важно постоянно поддерживать ус-

ловия формирования анодной оксидно-солевой плёнки оптимальной толщины. Дело в том, что вследствие очень высокой интенсивности процессов растворения поверхностного слоя концентрация солей алюминия в электролите быстро увеличивается и, соответственно, увеличивается его вязкость. Поэтому с целью поддержания оптимальных условий формирования анодной оксидно-солевой плёнки по мере эксплуатации электролита плотность тока целесообразно снижать.

### **3.4. Окрашивание алюминиевых изделий**

Защитно-декоративные свойства оксидная пленка приобретает после дополнительной обработки пористого слоя.

Защитные свойства повышаются в результате заполнения пор объёмными труднорастворимыми гидроксидами или солями.

Декоративные качества придаются путём заполнения пор труднорастворимыми окрашенными неорганическими солями, либо за счёт адсорбции органических красителей. При этом, чем выше пористость плёнки, тем выше её адсорбционная способность, тем лучше адгезия красителя, интенсивнее и прочнее окрашивание.

Благодаря высокой адсорбционной способности анодной оксидной плёнки окраска оксидированных изделий, как правило, не вызывает каких-либо проблем. Существует несколько способов окраски анодных оксидных плёнок.

Окрашивание органическими красителями. Наиболее часто используют обычные анилиновые красители, предназначенные для окраски шерстяных тканей. Окрашивание производят погружением промытых и нейтрализованных в аммиаке изделий в горячий раствор красителя ( $70\div 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на  $12\div 20$  мин.

Адсорбционная оксидная плёнка наиболее активна в тот момент, когда изделие только что извлечено из электролита анодирования. Адсорбционная способность плёнки понижается довольно быстро и через

2÷3 дня (особенно если плёнка была высушена) становится незначительной. К свежей оксидной плёнке, которая обладает наибольшей адсорбционной способностью, нежелательно прикасаться руками, нельзя допускать её соприкосновения с маслами, жирами и т. п.

Способ окрашивания в органических красителях наиболее прост и позволяет получать широкую гамму цветов и оттенков, но вследствие низкой светостойкости органических красителей применяется относительно редко.

Окрашивание неорганическими пигментами. Значительно более высокую светостойкость имеют красители на основе нерастворимых окрашенных неорганических соединений (пигментов). Цветовая гамма таких пигментов более узкая, чем у органических соединений, но высокая светостойкость во многих случаях делает их незаменимыми.

Поскольку внедрение твёрдых нерастворимых пигментов в мельчайшие поры оксидной плёнки механическим способом осуществить невозможно, окрашенные неорганические пигменты формируют непосредственно в порах плёнки.

Формирование окрашенных неорганических пигментов проводят путём смешивания двух растворов различных солей, в результате взаимодействия которых образуются окрашенные соединения. Процесс проводят таким образом, чтобы взаимодействие растворов происходило исключительно только внутри пор. Для этого поры оксидной плёнки вначале пропитывают в одном из растворов, затем изделие промывают, но с таким расчётом, чтобы смыть раствор только с поверхности изделия, а в порах раствор должен оставаться.

После такой промывки изделие погружают во второй раствор. В результате диффузии компоненты второго раствора также проникают в поры и взаимодействуют там с компонентами первого раствора, образуя окра-

шенные нерастворимые химические соединения.

Такой способ обработки позволяет получать не только светостойкую окраску, но и, благодаря заполнению пор, повысить коррозионную стойкость.

Интенсивность цвета зависит от толщины анодной оксидной плёнки, концентрации исходных растворов и времени обработки. Двукратная обработка позволяет получить не только более интенсивный цвет, но более плотно заполнить поры. С целью более полного закрытия пор окрашенное изделие рекомендуется выдержать 10÷15 мин в горячей дистиллированной воде (80÷90 °С).

Таблица 3.1

Составы растворов неорганических солей, применяемых для окраски оксидных плёнок на алюминии и его сплавах

Цвет окраски	Состав растворов, г/л		Окрашенное соединение
	Раствор 1	Раствор 2	
Синий (голубой)	Хлорное железо 10÷100	Железосинеродистый калий 10÷50	Берлинская лазурь
Оранжевый	Хромат калия 5÷10	Азотнокислое серебро 50÷100	Хромат серебра
Золотисто-жёлтый	Тиосульфат натрия 10÷50	Перманганат калия 10÷50	Оксид марганца
Белый	Ацетат свинца 10÷50	Сульфат натрия 10÷50	Сульфат свинца
Коричневый	Сульфат меди 10÷100	Железосинеродистый калий 10÷50	Железосинеродистая медь
Жёлтый	Сульфат свинца 100÷200	Бихромат калия 50÷100	Бихромат свинца

### Электрохимическое окрашивание анодных оксидных покрытий.

Сущность процесса заключается в следующем. Свежеоксидированное и тщательно отмытое от кислоты изделие погружают в раствор, содержащий ионы цветных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) или перманганата калия. Для проникновения указанных ионов в поры оксидной плёнки изделие выдерживают в растворе без тока в течение 1÷2 мин. Далее включается переменный ток промышленной частоты.

В катодный полупериод происходит восстановление ионов металла, например меди, до металла. Восстановление меди происходит исключительно на дне поры, где оксидная плёнка очень тонкая и имеет минимальное сопротивление. В качестве второго электрода (противоэлектрода) можно взять медь.

В анодный полупериод происходит выделение кислорода и частичное растворение меди, осаждённой в катодный полупериод. Выделяющийся кислород окисляет медь до соединений  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которые по мере накопления придают поверхности различные более тёмные оттенки. Таким образом, удаётся получать широкую гамму цветов и оттенков от розового до тёмно-вишнёвого.

Сочетание прозрачной оксидной плёнки и окрашенного основания пор создаёт эффект прозрачной цветной стеклообразной эмали.

## **3.5. Экспериментальная часть**

Экспериментальная часть включает в себя проведение следующих основных технологических операций:

- подготовку алюминиевых образцов;
- электрополирование образцов;
- анодное оксидирование в серной кислоте;
- окраску оксидной плёнки.

### **3.5.1. Подготовка алюминиевых образцов**

Образцы вырезают из листового алюминия, обезжиривают в 10 %-м растворе щелочи при температуре  $60\div 70$  °С в течение  $2\div 3$  минут, а затем освещают 20÷25 %-м растворе азотной кислоты в течение  $20\div 30$  секунд. После каждой операции необходима тщательная промывка.

Подготовленные образцы помещаются в электролитические ячейки, заполненные электролитом. В качестве катодов применяются электроды, изготовленные из свинца.

## **3.6. Электрополирование алюминия**

Примерный состав электролита электрополирования алюминия и режимы электролиза следующие:

- ортофосфорная кислота ( $\rho = 1,73$ ) –  $860\div 1000$  г/л;
- серная кислота ( $\rho = 1,73$ ) –  $350\div 500$  г/л;
- хромовый ангидрид –  $55\div 75$  г/л;
- температура –  $70\div 90$  °С;
- плотность тока –  $20\div 35$  А/дм<sup>2</sup>;
- напряжение –  $10\div 25$  В;
- продолжительность –  $2\div 4$  мин.

В качестве ячейки используется стакан из термостойкого стекла. Нагрев электролита производится на электроплитке непосредственно в ячейке. Контроль температуры осуществляют с помощью термометра. Электролит необходимо выдержать при заданной температуре до полного растворения кристаллов хромового ангидрида.

Предварительно необходимо рассчитать силу тока, подаваемого на ячейку.



$$I = S \cdot i, \quad (3.5)$$

где  $S$  – поверхность погруженной части полируемого образца,  $\text{дм}^2$ ;

$i$  – плотность тока,  $\text{А/дм}^2$ .

Далее предварительно взвешенный образец завешивают в ячейку с разогретым электролитом, включают источник тока и устанавливается расчётное значение тока. По окончании процесса (3÷4 мин) образец извлекают из ячейки, тщательно промывают в дистиллированной воде и просушивают тёплым воздухом. Некачественная промывка может привести к появлению пятен на полированной поверхности образца после высыхания. Высушенный образец взвешивают на аналитических весах и по разнице масс образца до и после электрополирования определяют съём металла по формуле:

$$\delta = \frac{(M_{до} - M_{после}) \cdot 10^4}{\rho \cdot S}, \quad (3.6)$$

где  $\delta$  – съём металла в процессе электрополирования,  $\text{мкм}$ ;

$M_{до}$  – масса образца до полирования,  $\text{г}$ ;

$M_{после}$  – масса образца после полирования,  $\text{г}$ ;

$\rho$  – плотность металла,  $\text{г/см}^3$ ;

$S$  – поверхность полированной части образца,  $\text{см}^2$ ;

$10^4$  – коэффициент пересчёта сантиметров в микрометры.

Схема установки представлена на рис. 3.3.

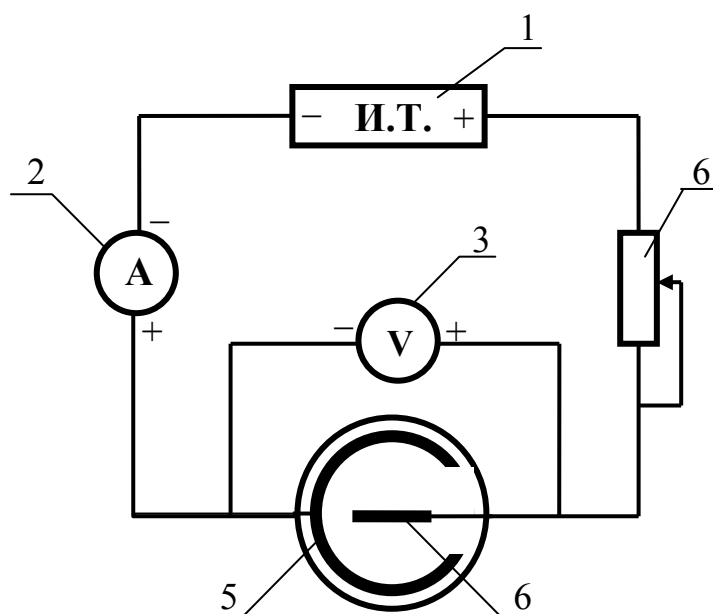


Рис. 3.3. Принципиальная схема установки для электрополирования:  
 1 – источник постоянного тока; 2 – амперметр; 3 – вольтметр;  
 4 – реостат; 5 – катод ячейки (листовой свинец);  
 6 – анод ячейки (деталь или образец)

### 3.7. Анодное оксидирование алюминия

Оксидирование алюминия проводят в растворе серной кислоты с концентрацией  $180 \div 200$  г/л.

Режимы работы:

- плотность тока –  $1 \div 2$  А/дм<sup>2</sup>;
- напряжение –  $10 \div 15$  В;
- температура –  $18 \div 25$  °С;
- продолжительность –  $20 \div 50$  мин.

Схема установки аналогична схеме, представленной на рис. 3.3. Разница заключается только в составе электролита. В том случае, если для анодного оксидирования будет использована та же самая установка, что и для полирования, необходимо тщательно отмыть ячейку и аноды от предыдущего раствора.

Сила тока рассчитывается также по формуле (3.5).

Полированный образец завешивают в ячейку, включают источник тока и устанавливают расчётное значение тока.

В процессе электролиза необходимо следить за соблюдением заданных режимов электролиза.

По окончании процесса образец извлекают из ячейки и многократно тщательно промывают в дистиллированной холодной воде. Длительная отмывка необходима для вымывания серной кислоты из глубины пор. Промытые образцы нельзя высушивать, они хранятся в отдельном стакане с дистиллированной водой.

### **3.8. Окрашивание оксидной плёнки**

Окрашивание проводится либо химически – путём наполнения пор неорганическими соединениями, либо электрохимически на переменном токе. Способ окрашивания задаётся преподавателем.

#### ***3.8.1. Окрашивание неорганическими соединениями***

Для окрашивания в золотисто желтый цвет используются два раствора:

I раствор:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией, равной 10 г/л;

II раствор:  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией, равной 10 г/л.

Для окрашивания в синий или голубой цвет используются два раствора:

I раствор:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией, равной 10 г/л.

II раствор:  $\text{FeCl}_3$  с концентрацией, равной 10 г/л;

Окрашивание производится путём последовательного выдерживания образцов в каждом растворе в течение 5÷10 мин.

*После выдержки в каждом из растворов образцы необходимо тщательно промыть в дистиллированной воде.* Интенсивность цвета зависит как от времени выдерживания образцов в каждом растворе, так и от тол-

щины анодной оксидной плёнки.

### **3.8.2. Электрохимическое окрашивание на переменном токе**

Для электрохимического окрашивания используется раствор следующего состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 17 \div 25 \text{ г/л};$

$\text{H}_2\text{SO}_4 - 3,8 \div 5,8 \text{ г/л}.$

Режимы электролиза:

напряжение – 8 В;

длительность процесса – 3 ÷ 10 мин.

Цвет окраски можно получить от светло-лилового до тёмно-вишнёвого, причём переход цветов происходит по мере увеличения времени электролиза.

Электролиз ведётся при постоянном напряжении. Устанавливать напряжение нужно плавно от 0 до 8 В, не допуская превышения верхнего предела (8 В). При напряжениях менее 8 В интенсивность цвета очень низкая, при больших значениях величины напряжения возможно осаждение меди не только в основаниях пор, но и поверх оксидной плёнки. Необходимо отметить, что оптимальное значение напряжения может быть различным, так как оно зависит от толщины оксидной плёнки.

По окончании электролиза электроды следует извлечь из ячейки, промыть и высушить тёплым воздухом.

Схема электролиза приведена на рис. 3.4.

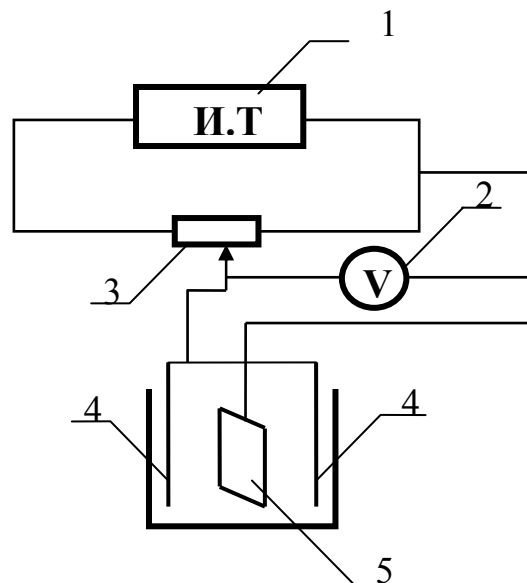


Рис. 3.4. Схема установки для окрасивания на переменном токе:  
 1 – источник переменного тока; 2 – вольтметр; 3 – реостат;  
 4 – противозлектроды (медные); 5 – образец

### 3.8.3. Испытания оксидной плёнки

Полученные образцы испытываются на коррозионную стойкость капельной пробой согласно ГОСТ 9.302-79.

Испытания проводят путем нанесения на просушенную оксидную пленку капли раствора, имеющего состав:

- соляная кислота (плотность 1.19) ..... 25 мл;
- двуххромовокислый калий ..... 3 г;
- вода дистиллированная ..... 75 мл.

После нанесения на образец контрольного раствора определяют время изменения цвета капли от оранжевого до зеленого. Изменение цвета свидетельствует о протравливании оксидной пленки до чистого алюминия, который восстанавливает шестивалентный хром до трехвалентного. Пленка считается коррозионностойкой, если время до изменения цвета капли при температуре испытаний 18–21 °С составляет не менее трех минут.

По результатам определения коррозионной стойкости делается вывод о влиянии параметров режима анодирования, а также последующей обработки на характеристики полученных оксидных пленок.

#### **4. НИКЕЛИРОВАНИЕ ЛЁГКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ**

Никелевые покрытия на детали из алюминия, титана, цинковых сплавов и нержавеющей стали обычно наносят для придания специальных свойств и в защитно-декоративных целях, в частности:

- защита от коррозии;
- улучшение декоративных качеств;
- повышение износостойкости и поверхностной твёрдости;
- улучшение паяемости.

Нанесение гальванических покрытий на алюминий и другие лёгкие металлы сопряжено со значительными технологическими затруднениями. Основными причинами технологических трудностей являются:

- наличие на поверхности этих металлов пассивной плёнки, препятствующей сцеплению покрытия с основой;
- высокая электроотрицательность лёгких металлов, приводящая к контактному выделению на их поверхности других менее электроотрицательных металлов в виде рыхлой и плохо сцеплённой плёнки;
- взаимодействие алюминия как с кислотами, так и со щелочными электролитами, происходящее вследствие его амфотерности;
- наличие в алюминии и титане значительного количества микропор и оклюдированного в них водорода;
- существенное различие коэффициентов температурного расширения лёгких металлов и металлов покрытия.

Все вышеперечисленные причины прямо или косвенно препятствуют прочному сцеплению осаждаемых покрытий с поверхностью деталей из лёгких металлов.

## **4.1. Способы осаждения никелевых покрытий на алюминий и его сплавы**

Из существующих способов, рекомендуемых для осаждения металлов на алюминий и его сплавы, следует выделить три способа, которые нашли достаточно широкое применение в промышленности.

### ***4.1.1. Осаждение покрытий на подслое химически осаждённого металла***

Сущность способа заключается в том, что две операции – активация поверхности алюминия (снятие пассивной плёнки) и осаждение защитного слоя металла производится в одном и том же растворе, т. е. без переноса из ванны в ванну. Далее на этот защитный металлический слой осаждается никелевое покрытие из обычного электролита никелирования. Таким образом, удаётся избежать пассивации поверхности алюминия, происходящей при переносе деталей из ванны активации. На практике такая технология осуществляется следующим способом.

Первоначально алюминиевые детали погружаются в сильно щелочной или кислый раствор, легко растворяющий оксидную плёнку и содержащий ионы менее электроотрицательного металла (например, ионы цинка). Изделие выдерживается в этом растворе некоторое время. За это время щёлочь (или кислота) растворяют пассивную плёнку, а цинк контактно выделяется на оголённой поверхности алюминия. При последующих промывках и перегрузках из ванны в ванну плёнка контактно осаждённого металла защищает поверхность алюминия от окисления.

Для формирования на поверхности алюминия защитной металлической плёнки может быть использован не только цинк, но и такие металлы, как никель, железо, олово и кадмий. Определяющим фактором при выборе металла для получения промежуточного подслоя является разность потенциалов между металлом основы и промежуточным покрытием. *Чем мень-*

ше разница потенциалов, тем плотнее и качественнее будет плёнка контактно осаждённого металла и, соответственно, сцепление никелевого покрытия с алюминием будет более прочным. Из всех вышеперечисленных металлов потенциал цинка наиболее близок к потенциалу алюминия, поэтому цинк наиболее полно отвечает этому требованию.

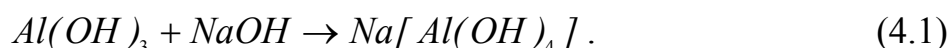
Для контактного осаждения цинка<sup>13</sup> преимущественно используются щелочные растворы, так как в щелочных растворах цинк находится в виде достаточно прочных комплексных ионов  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Благодаря комплексообразованию потенциал цинка сдвигается в отрицательную сторону и ещё более приближается к потенциалу алюминия, что благоприятно сказывается на качестве контактно осаждённого цинка.

Достоинством цинкового подслоя является ещё и то, что цинк легко диффундирует в алюминиевую основу. В результате взаимной диффузии через относительно небольшое время тонкий цинковый подслои полностью растворяется в поверхностном слое алюминия, поэтому качество сцепления никеля с алюминием с течением времени улучшается.

Технологическая операция, при которой происходит замена пассивной плёнки на цинковую, называется «цинкатной обработкой».

Рассмотрим процессы, происходящие при цинкатной обработке более подробно. В процессе цинкатной обработки алюминиевых деталей может быть выделено два этапа:

На первом этапе под воздействием щелочи происходит растворение пассивной плёнки, состоящей из гидроксидов и оксидов алюминия, с образованием алюмината:



---

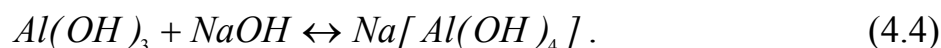
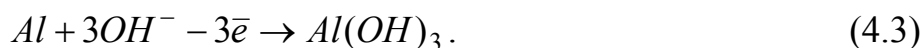
<sup>13</sup> Контактное осаждение никеля проводят только из кислых растворов. Для уменьшения очень большой разницы потенциалов алюминия и никеля в кислые растворы необходимо вводить комплексообразователь.



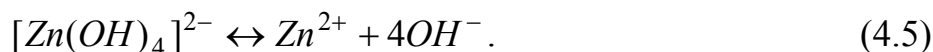


На втором этапе на поверхности алюминия, освобождённой от оксидной плёнки, происходит контактное выделение цинка, которое рассматривается как электрохимический процесс.

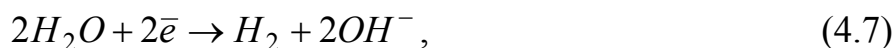
На анодных участках растворяется алюминий с образованием алюмината:



На катодных участках восстанавливается цинк из цинкатного комплекса:



В начальный период второго этапа на катодных участках совместно с цинком на поверхности алюминия выделяется водород по реакции



но поскольку перенапряжение выделения водорода на цинке выше, чем на алюминии, то по мере зарастания поверхности алюминия цинком выделение водорода существенно снижается. Реакция 4.7 очень нежелательна, так как вследствие значительного количества микропор и оклюдированного в них водорода на поверхности никелевого покрытия могут образовываться пузыри.

Практика показывает, что, несмотря на использование комплексных щелочных растворов, скорость контактного восстановления цинка на-

столько велика, что продолжительность цинкатной обработки составляет всего несколько секунд. Проведение таких кратковременных технологических операций на подвесочных автоматических линиях технически осуществить очень трудно. Дело в том, что нижние детали погружаются в раствор первыми, а выходят из раствора последними, поэтому время обработки нижних деталей всегда больше, чем верхних, на время подъёма и опускания подвески (до 20 секунд). Таким образом, получается, что время подъёма и опускания сопоставимо с длительностью технологической операции.

Для того чтобы решить эту проблему, необходимо снизить скорость контактного осаждения цинка. Затормозить процесс осаждения цинкового подслоя, делая его при этом более плотным и компактным, можно путём введения в раствор цинкатной обработки так называемых модификаторов: сульфида натрия ( $0,5 \div 5$  г/л), сегнетовой соли ( $10 \div 20$  г/л), хлорного железа ( $1 \div 2$  г/л) или нитрата натрия ( $\approx 1$  г/л). Сегнетова соль (калий-натрий виннокислый) выполняет роль дополнительного комплексообразователя, а другие добавки, являясь пассиваторами, сдвигают потенциал покрываемой поверхности в положительную сторону и благодаря этому тормозят скорость контактного восстановления.

Рост осадка в таких растворах с высокой скоростью происходит первые 15 секунд, поэтому длительность обработки в них не играет такой роли, как в обычных растворах.

Состав раствора для цинкатной обработки зависит от вида обрабатываемых сплавов. Для алюминия и деформируемых сплавов рекомендуется следующий состав:

ZnO ..... 90÷100 г/л;  
 NaOH ..... 350÷600 г/л;  
 Na<sub>2</sub>S ..... 0,5÷5,0 г/л;  
 t° ..... 18÷25 °C.

В зависимости от состояния поверхности алюминия продолжительность обработки составляет от 6 до 60 секунд. (Несмотря на введение модификатора, увеличение времени обработки более 60 секунд приводит к образованию довольно толстой и рыхлой плёнки, что нежелательно).

Для деталей из сплава ЦАМ 4-1 цинкатную обработку проводят в растворе следующего состава:

ZnO.....90÷100 г/л ;  
 NaOH.....500÷550 г/л;  
 FeCl<sub>3</sub>.....1,5÷2,5 г/л;  
 Калий-натрий виннокислый 4-водный ...12÷15 г/л;  
 t° .....18÷25 °C;  
 τ .....30÷60 с.

Другие составы растворов и режимы нанесения контактных плёнок цинка, а также никеля и олова приведены в ГОСТ 9.305.84.

С целью улучшения структуры, плотности и равномерности плёнки контактного цинка очень часто проводят *двукратную цинкатную обработку* с промежуточным снятием первично осаждённого цинка в азотной кислоте с концентрацией 450÷470 г/л.

Двукратное осаждение цинка необходимо проводить в тех случаях, когда на поверхности алюминиевых деталей в результате *локальной* механической обработки имеются места как с толстой «застарелой» оксидной плёнкой (необработанные места), так и с тонкой плёнкой, образовавшейся сразу после механической обработки.

Причина повышения качества цинковой плёнки при её двукратном осаждении заключается в следующем: Из-за неравномерности толщины оксидной плёнки осаждение цинка на алюминии начинается не одновременно по всей поверхности, а по мере растворения оксидной плёнки в щелочном растворе, поэтому толщина контактно осаждённого цинка получается также неравномерна. На участках с более тонкой оксидной плёнкой слой контактного цинка получается толстым и рыхлым. На участках же с достаточно толстой оксидной плёнкой, последняя не успевает полностью раствориться и контактный цинк может вообще не осадиться.

После первичной цинкатной обработки детали обрабатываются в растворе азотной кислоты. При этом растворяется не только ранее осаждённый цинк, но и остатки нерастворившейся оксидной плёнки. Благодаря этому при повторной цинкатной обработке равномерность слоя контактного цинка оказывается значительно выше.

Конечно, исходную неравномерную по толщине оксидную плёнку можно было бы снять путём более длительного и интенсивного предварительного травления, но в этом случае на поверхности алюминиевых сплавов (особенно кремнистых) образуется слишком много травильного шлама, который приходится снимать в специальных растворах смеси азотной и плавиковой кислот. Кроме того, в результате длительного травления поверхность алюминия сильно разъедается, что сказывается на качестве последующего электролитического слоя никеля.

Длительность *первичной* цинкатной обработки составляет 30÷60 секунд, *вторичную* цинкатную обработку проводят в течение 10÷15 секунд. Цвет контактно осаждённого цинка должен быть светло-серым.

Необходимо помнить, что плёнка контактного цинка очень тонка и активна и поэтому легко растворяется как в кислых, так и в щелочных растворах. По этой причине после цинкатной обработки загрузку подвесок с

детальями в ванну никелирования желательно производить «под током». В противном случае за период от момента погружения в электролит деталей нижнего ряда подвески до момента контакта катодной штанги с токонесущими опорами-ловителями (до 10 секунд) значительная часть контактно осаждённого цинка может химически раствориться и на поверхности алюминиевых деталей вновь образуется пассивная плёнка.

Недостатком цинкатного способа обработки является низкая коррозионная стойкость защитных покрытий, так как почти все металлические покрытия по отношению к алюминию и цинку являются катодными. По этой причине при покрытии алюминия никелем иногда перед никелированием рекомендуется наносить подслои меди в цианистой ванне. При этом во избежание растворения контактного цинка величина pH цианистого электролита меднения не должна превышать  $\text{pH} = 10$ , а концентрация свободного циана – 4 г/л.

Погружение деталей с цинкатной плёнкой в ванну меднения осуществляют под током, и в первые 2 минуты электролиза работают при двукратно повышенной плотности тока.

Толщина меди должна быть не менее 1,5 мкм и не более 2,5 мкм.

Благодаря высокой скорости диффузии цинка в медный подслой образуется подслой латуни, что благоприятно сказывается на качестве сцепления. При необходимости нанесения более толстых слоёв меди дополнительное осаждение меди производят в пирофосфатных или в сернокислых электролитах. По слою меди возможно осаждение не только никеля, но и других металлов.

Сцепление никелевого покрытия с алюминием может быть существенно улучшено путём кратковременной термической обработки при температуре  $220 \div 230$  °С. Лучше термообработку проводить в вакууме, так как в этом случае поверхность слоя никеля не окисляется и не возникает про-

блем с активацией подслоя никеля перед нанесением последующих слоёв, например, хрома.

Недостатками вышеописанного способа являются:

- большое количество технологических операций;
- проблемы, связанные с обеспечением одинакового времени цинкатной обработки для всех деталей на подвеске при использовании автоматических линий;
- необходимость проведения многократных и тщательных промывок вследствие использования растворов с высокой концентрацией щёлочи для цинкатной обработки и концентрированных растворов азотной кислоты для снятия первичного слоя контактного цинка.

***Тем не менее, способ осаждения покрытий на подслоя химически осаждённого металла является наиболее распространённым и надёжным, так как позволяет получать наилучшие результаты не только на деталях из чистого алюминия, но и на деталях из его сплавов.***

Вполне удовлетворительные результаты можно получить при нанесении цинкового подслоя в обычных цианистых электролитах с минимально допустимой концентрацией едкого натра. При этом очень важную роль имеют режимы цинкования, особенно плотность тока. Плотность тока не должна превышать  $0,8 \text{ А/дм}^2$ . Только в конце электролиза для получения блестящего покрытия плотность тока можно увеличить на непродолжительное время. При повышении начальной плотности тока сверх  $0,8 \text{ А/дм}^2$  на поверхности деталей очень быстро появляются пузыри и вздутия.

#### ***4.1.2. Осаждение никелевых покрытий после предварительного оксидирования алюминия***

Сущность способа заключается в следующем:

Первоначально на поверхности алюминия формируют достаточно

толстый и пористый слой оксидной плёнки методом анодного оксидирования. Затем проводят осаждение гальванического никеля непосредственно на оксидную плёнку из обычного сернокислого электролита. Поскольку сама оксидная плёнка на алюминии неэлектропроводна, металл покрытия первоначально осаждается только внутри пор, а потом, по мере зарастания пор, покрытие разрастается вдоль поверхности и, смыкаясь, образует сплошное, относительно беспористое покрытие.

Такие покрытия отличаются достаточно хорошим сцеплением с алюминиевой основой. Положительным качеством покрытий такого вида является также и то, что оксидные плёнки, пассивируя поверхность алюминия, предотвращают возможность контактного вытеснения никеля из раствора и повышают коррозионную стойкость покрытия.

Анодное оксидирование алюминия, проводимое с целью получения подслоя для дальнейшего нанесения гальванических покрытий, должно обеспечить получение плёнки с большим количеством пор. Только в этом случае сцепление покрытия с основой будет достаточно надёжным.

Производственный опыт показывает, что подходящие пористые плёнки могут быть получены в электролитах на основе фосфорной кислоты. Плёнки, полученные в этом электролите, не только пористые, но и наиболее прочно сцеплены с поверхностью алюминия.

Благодаря растворяющему воздействию кислоты у поверхности пор, граничащих с концентрированным электролитом, всегда имеется расширение в виде воронок. Образование воронкообразных пор благоприятно сказывается на срастании покрытия, осаждённого в порах в сплошную поверхность по мере их зарастания.

В справочной литературе рекомендуется несколько составов электролитов для анодного оксидирования, наиболее простой из них следующий:

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %)..... 25÷30 % (по объёму);

$t^\circ$  ..... 18÷25  $^\circ\text{C}$ ;

$i_a$  ..... 1÷2  $\text{A}/\text{дм}^2$ ;

$U$  ..... 20÷30 В;

$\tau$  ..... 10 мин.

Несколько лучшие результаты получаются при применении сочетания фосфорной и серной кислот:

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%).....15 % (по объёму) ;

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%).....15 % (по объёму) ;

$t^\circ$  ..... 18÷25  $^\circ\text{C}$ ;

$i_a$  ..... 2÷3  $\text{A}/\text{дм}^2$ ;

$U$  ..... 10÷12 В;

$\tau$  ..... 5 мин.

На оксидированную поверхность лучше всего осаждать никель из обычных сернокислых электролитов, а медь – из пирофосфатных электролитов.

Использование концентрированных щелочных и цианистых электролитов не рекомендуется, так как в этих электролитах оксидная плёнка легко растворяется и поэтому за время зарастания пор значительная часть оксидной плёнки может химически раствориться.

При нанесении металлического покрытия очень важно, чтобы оксидная плёнка хорошо смачивалась электролитом, в этом случае он легко может проникать в поры оксидной плёнки. Именно по этой причине операцию обезжиривания нужно проводить особо тщательно, так как жиры, остающиеся на поверхности алюминия после некачественного обезжиривания, при анодном оксидировании скапливаются в порах оксидной плёнки и затрудняют смачивание. Особенности данной технологии также являются следующие:



– По окончании процесса анодного оксидирования необходимо особо тщательно проводить операцию промывки. Очень важно, чтобы кислота, заполняющая поры оксидного покрытия была полностью удалена из пор. В противном случае при последующем никелировании выход по току никеля в порах может быть существенно понижен, а выделяющийся водород будет закупоривать поры.

– Нанесение никелевого покрытия необходимо проводить сразу после нанесения анодного оксидного покрытия и последующей промывки. Недопустимо высыхание оксидной плёнки, так как после высыхания поры заполняются воздухом, который также будет закупоривать поры.

– После погружения деталей в раствор никелирования перед включением тока необходимо дать паузу для того, чтобы никелевый электролит успел продиффундировать в поры оксидной плёнки.

Как отмечают разработчики процессов, этим способом не рекомендуется наносить никелевые покрытия на тонкие детали, в процессе эксплуатации которых возможна их деформация. Эти ограничения применимости способа связаны высокой хрупкостью оксидных плёнок и их растрескиванием даже при незначительных деформациях.

#### ***4.1.3. Непосредственное никелирование алюминия***

В настоящее время разработан способ, позволяющий осаждать никелевые покрытия непосредственно на алюминий без применения подслоя контактно осаждённого металла или оксидной плёнки. Такие процессы представляют несомненный интерес для производства, так как включают меньшее количество операций, чем процессы получения покрытий с предварительной цинкатной обработкой или анодным оксидированием. Кроме того, этот метод позволяет осаждать покрытие на мелкие детали в сыпном виде, т. е. существенно уменьшает затраты труда на монтаж и демонтаж деталей на подвески.

При непосредственном осаждении на алюминий металлических покрытий должно выполняться два условия:

- состав электролита должен быть таким, чтобы алюминий в нём находился в достаточно активном состоянии, т. е. естественная пассивная плёнка должна в нём либо растворяться, либо быть проницаемой для ионов осаждаемого металла;
- контактный обмен между алюминием и ионами металла, находящимися в электролите, должен быть подавлен.

Для того чтобы пассивная плёнка была достаточно проницаема для разряжающихся ионов никеля, в электролит в качестве активатора вводятся фториды. Введение фторидов, особенно при повышенной температуре, позволяет довольно быстро активировать поверхность алюминия, но при этом возникает опасность контактного обмена и выделения никеля на активной поверхности алюминия в виде рыхлого осадка.

Для подавления контактного обмена в состав электролита вводятся специальные добавки, сдвигающие потенциал алюминия в положительную сторону и этим снижающие скорость контактного восстановления никеля либо вообще предотвращающие этот процесс. В качестве таких добавок наиболее часто применяются окислители, например персульфаты.

Механизм действия окислителей можно легко объяснить с помощью коррозионной диаграммы (рис. 4.1).

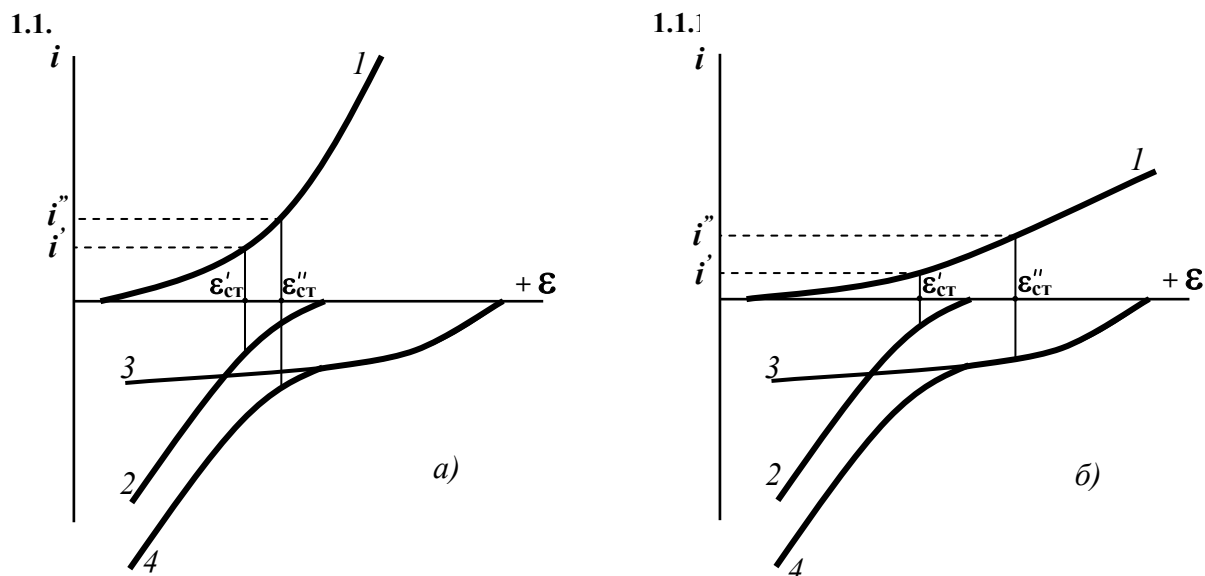


Рис. 4.1. Коррозионная диаграмма: 1 – анодная поляризационная кривая растворения алюминия; 2 – катодная поляризационная кривая контактного восстановления никеля, водорода и растворённого кислорода; 3 – поляризационная кривая восстановления персульфата; 4 – суммарная катодная поляризационная кривая;  $i'$  – ток растворения алюминия без добавки персульфата;  $i''$  – ток растворения алюминия после введения добавки персульфата

На диаграмме (рис. 4.1 а) анодному процессу соответствует реакция ионизации алюминиевой основы (кривая 1), а катодному – реакция выделения контактного никеля, ионизации растворённого в электролите кислорода и выделения водорода (кривая 2). При этом стационарный потенциал, возникающий на границе металл-раствор, равен значению  $\varepsilon'_{ст}$ , а скорость растворения алюминиевой основы и суммарного восстановительного процесса соответствует плотности тока  $i'$ . Как видно из рисунка, при установившемся стационарном потенциале  $\varepsilon'_{ст}$  будет происходить контактное восстановление никеля и растворение алюминия. И тот и другой процессы нежелательны, так как первый приводит к образованию рыхлого слоя контактного никеля, а второй – к растравливанию алюминиевой основы.

В результате введения в раствор дополнительного окислителя на ка-

тодных участках системы возникает новая реакция восстановления этого окислителя (кривая 3). В результате смещения суммарной катодной поляризационной кривой (кривая 4) в область более положительных потенциалов стационарный потенциал системы также принимает более положительное значение  $\varepsilon_{ст}''$ , скорость коррозионного разрушения алюминия  $i''$  увеличивается, а скорость контактного восстановления никеля снижается.

Усиление коррозионного процесса приводит к «разъеданию» покрываемой поверхности и к быстрому восстановлению окислителя. Для увеличения степени анодного контроля целесообразно затормозить реакцию ионизации основного металла (рис. 4.1 б, кривая 1). С целью торможения анодного процесса пассивную плёнку на поверхности алюминия удаляют не полностью, но делают её более проницаемой для ионов никеля. Увеличение проницаемости плёнки можно достичь за счёт увеличения температуры раствора и путём введения в раствор активаторов. Поскольку наилучшим активирующим действием обладают ионы фтора, в качестве активаторов в электролит вводят фтористый натрий с концентрацией до 2,5 г/л.

Кроме снижения скорости коррозии, происходит дополнительное смещение стационарного потенциала в положительную область и полное прекращение контактного выделения никеля и выделения водорода. Подавление процесса выделения водорода имеет очень важное значение, так как выделение водорода на алюминии неизбежно приводит к образованию пузырей.

Наиболее часто для непосредственного никелирования алюминия применяется следующий состав электролита:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	180÷230 г/л;
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .....	40÷60 г/л;
$\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	23÷28 г/л;
$\text{NaF}$ .....	1,5÷2,5 г/л;

$K_2S_2O_8$  ..... 1÷3 г/л;  
 $t^\circ$  ..... 40÷50 °C;  
 $i_k$ ..... 1÷2 А/дм<sup>2</sup>.

Естественная пассивная плёнка в электролитах непосредственного никелирования модифицируется не сразу, поэтому рекомендуется проводить предварительную выдержку деталей в гальванической ванне без тока в течение 1–2 минут.

Для улучшения сцепления осадков с покрываемым металлом детали перед покрытием обрабатывают в смеси азотной и фтористоводородной кислоты (3 : 1). Обработка в этом растворе позволяет не только удалить толстую плёнку оксидов с поверхности алюминия, но и растворять легирующие компоненты алюминиевых сплавов, выходящие на поверхность в процессе травления. Иногда растворы, содержащие фтористоводородную кислоту, заменяют менее вредными и менее агрессивными растворами, содержащими 150÷200 г/л  $H_3PO_4$  и 35÷40 г/л NaF.

При последующей промывке на поверхности алюминия образуется плёнка гидроксидов. Замена плотной естественной оксидной плёнки на более рыхлую гидроксидную плёнку имеет важное значение, поскольку она является более проницаемой для ионов никеля и процесс активации ионами фтора становится более эффективным. По этой причине операция промывки должна следовать незамедлительно после операции травления, чтобы не допустить высыхания поверхности алюминия и повторного образования оксидной плёнки за счёт взаимодействия с кислородом воздуха.

Во всех случаях после непосредственного никелирования изделий из алюминия и его сплавов необходимо проводить термообработку при температуре 220 °C в течение 0,5÷1,0 часа. В процессе термообработки происходит частичная диффузия алюминия в никелевое покрытие и удаление внедрившегося в металл водорода, поэтому качество сцепления улучшается существенно.

## 4.2. Особенности никелирования титана

Необходимость нанесения никелевых покрытий на поверхность титана и его сплавов обусловлена в основном функциональными целями. Никелирование позволяет улучшить паяемость, снизить переходное сопротивление и др.

Электроосаждение металлов на титан и его сплавы сопряжено со значительными трудностями, так как его поверхность покрыта ещё более трудноудаляемой оксидной плёнкой по сравнению с оксидной плёнкой на алюминии. Так же как и в случае никелирования алюминия, для прочного сцепления покрытия с титаном необходимо создать промежуточный слой, предохраняющий титан от окисления. Промежуточные слои могут быть из контактно-осаждённого металла или гидридной плёнки. Перед нанесением промежуточного слоя рекомендуется проводить гидропескоструйную обработку или активацию в растворе, ориентировочно содержащем 250÷390 г/л азотной кислоты и 15÷20 мл/л 40 %-ной плавиковой кислоты, в течение 1–3 минут при комнатной температуре.

Необходимо отметить, что в настоящее время разработано большое количество титановых сплавов и для обработки каждого из них имеется определённая специфика, соответственно, свои составы и режимы обработки.

Гидридную плёнку получают путём обработки в смеси концентрированных соляной и серной кислот. Наиболее подробные составы и рекомендации для различных марок титановых сплавов приведены в ГОСТ 9.305-84.

Для осаждения контактного никеля можно рекомендовать следующий способ: обезжирить детали из титана и травить в 40 %-ном растворе серной кислоты при температуре 80 °С в течение 30 минут или в растворе 35 %-ной соляной кислоты при температуре 50 °С в течение 20 минут. После этого детали без промывки погружают на 2–3 секунды в раствор, содержащий 220 г/л сернокислого никеля, 120 мл/л соляной кислоты (плот-

ностью 1,19) и 20–40 г/л фтористого аммония. Для контактного осаждения никеля рекомендуются и другие менее кислые растворы (рН 2,8–3,2), но время обработки в этом случае составляет до 5 минут. В результате такой обработки образуется тонкая плёнка контактно осаждённого никеля, надёжно защищающая поверхность титана от окисления и являющаяся подслоем для дальнейшего осаждения никеля электрохимическим или химическим способами.

### 4.3. Экспериментальная часть

Целью работы является ознакомление с методами и технологией нанесения гальванических покрытий на алюминий. Работа выполняется по одному из приведённых ниже вариантов.

#### **Исследование влияния времени цинкатной обработки, кратности цинкатной обработки и термообработки на качество сцепления никелевых покрытий с алюминиевой основой**

Работу рекомендуется проводить в следующей последовательности.

- *Травление в 10÷15 %-ном растворе щёлочи.* Операция травление необходима потому, что как уже было сказано выше, на различных участках алюминиевого образца толщина оксидной плёнки обычно сильно различается. После травления при последующей промывке на поверхности образца образуется равномерный оксидно-гидроксидный слой.

- *Двукратная промывка.*

- *Осветление (снятие травильного шлама).* В процессе травления поверхность алюминия покрывается тёмно-серым налётом травильного шлама, состоящим из крупных зёрен металла, потерявших связь с основой, но ещё не успевших полностью раствориться. Кроме того, в процессе травления на поверхность алюминия выходят легирующие компоненты

алюминиевых сплавов. Снятие травильного шлама (осветление) проводят в 50 %-ном растворе азотной кислоты или в растворе 100 г/л  $\text{CrO}_3$  и 15 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- *Двукратная промывка.*
- *Цинкатная обработка.* По заданию преподавателя цинкатная обработка проводится однократно или двукратно. Состав раствора для цинкатной обработки включает:

$\text{ZnO}$ .....90÷100 г/л;

$\text{NaOH}$ .....450÷600 г/л;

$\text{Na}_2\text{S}$ .....0,5÷5,0 г/л.

Продолжительность первой обработки составляет 15÷30 секунд, продолжительность второй ступени –10÷15 секунд. Увеличение времени обработки выше указанных верхних пределов приводит к получению очень толстой и рыхлой некачественной плёнки.

- *Двух- или трёхкратная промывка.* С поверхности образца необходимо полностью удалить высококонцентрированный вязкий слой щелочного раствора. Некачественная промывка образца после его погружения в электролит никелирования неизбежно приведёт к появлению на поверхности образца гидроксидов никеля. В результате никелевое покрытие будет тёмным и рыхлым.

– *Электролитическое нанесение никеля.* Осаждение никеля проводится в стандартном сернокислом электролите никелирования. Загрузку образца в ванну никелирования желательно проводить под током. Если процесс никелирования проводится при комнатной температуре и без перемешивания катодная плотность не должна быть выше 2 А/дм<sup>2</sup>.

- *Промывка.*
- *Сушка.*
- *Термообработка.* Термообработка проводится по заданию пре-



подавателя в сушильном шкафу при температуре  $200 \div 220$  °С. Время термообработки задаётся преподавателем.

– *Контроль качества сцепления.* Качество сцепления определяется методом изгиба.

Результаты экспериментальных данных занести в таблицу. Структуру таблицы и группировку экспериментальных данных продумать самостоятельно. В разделе «Обсуждение результатов» дать объяснения полученным результатам и сделать выводы.

**Исследование влияния состава электролита и режимов анодного оксидирования на качество сцепления никелевого покрытия**

Методика подготовки алюминиевых образцов перед анодным оксидированием аналогична изложенной выше для первого варианта работы (образцы предварительно травят в растворе NaOH и снимают шлам в растворе азотной кислоты).

Анодное оксидирование по заданию преподавателя проводят в растворах, составы которых приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Компоненты электролитов и параметры осаждения	Электролиты для нанесения оксидной плёнки	
	для чистого алюминия	для сплавов алюминия
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85 %)	50–55 %	10–25 % (об. %)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)		15–20 % (об. %)
Плотность тока	1,0–2,5 А/дм <sup>2</sup>	2,0–3,0 А/дм <sup>2</sup>
Напряжение	12–18 В	10–13 В
Время электролиза	2,0–15 мин	4,0–6,0 мин
Температура	18–35 °С	18–35 °С

Осаждение никеля проводится в стандартном сернокислом электролите никелирования. В первые минуты электролиза, когда никель осаждается в порах оксидной плёнки, плотность тока рекомендуется снизить до

1 А/дм<sup>2</sup>. Если процесс никелирования проводится при комнатной температуре и без перемешивания, то по мере зарастания пор катодная плотность тока может быть повышена, но не более чем до 2 А/дм<sup>2</sup>.

В процессе электроосаждения появляется металлическое покрытие тёмного цвета, которое в дальнейшем приобретает вид обычного металла.

Результаты экспериментальных данных занести в таблицу. Структуру таблицы и группировку экспериментальных данных продумать самостоятельно. В разделе «Обсуждение результатов» дать объяснения полученным результатам и сделать выводы.

**Исследование влияния времени активации поверхности алюминия в электролите непосредственного никелирования на качество сцепления никелевых покрытий с алюминиевой основой**

В данном варианте задания исследуется влияние времени выдержки алюминиевых образцов без тока в электролите непосредственного никелирования.

Методика подготовки алюминиевых образцов перед проведением процесса аналогична изложенной в описании первого варианта работы (образцы предварительно травят в растворе NaOH и снимают шлам в растворе азотной кислоты). Активация и осаждение никеля проводится в электролите следующего состава:

NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O.....	180÷230 г/л;
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O.....	40÷60 г/л;
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	23÷28 г/л;
NaF .....	1.5÷2.5 г/л;
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	1÷3 г/л;
t° .....	40÷50 °С;
i <sub>к</sub> .....	1÷2 А/дм <sup>2</sup> ;

$\tau_{\text{актив}}$  ..... 1,5÷2,5 мин.

Результаты экспериментальных данных занести в таблицу (группировку экспериментальных данных продумать самостоятельно). В разделе «Обсуждение результатов» дать объяснения полученным результатам и сделать выводы.

**Исследование влияния способа никелирования алюминия на качество сцепления покрытия с алюминиевой основой**

В этом варианте различные образцы покрываются тремя вышеизложенными способами. Качество сцепления определяется методом изгиба.

## **5. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ**

Процесс нанесения металлических покрытий химическим способом получил широкое распространение в промышленности благодаря высокой равномерности толщины покрытия на деталях сложной конфигурации, высокой твёрдости химического никеля и его износостойкости.

В настоящее время разработаны растворы для нанесения химическим способом следующих металлов: никеля, меди, кобальта, олова, хрома, кадмия, свинца, драгоценных металлов и различных сплавов (например, Ni-Co-P, Ni-Cu-P, Ni-W-P, Co-W-P, Ni-Co-W-P, Ni-B, Co-B и др.). В промышленности наиболее широко применяют химическое никелирование для деталей, которые требуют высокой точности по равномерности толщины никелевого покрытия. Одним из примеров таких деталей являются шаровые пробки шаровых кранов.

### **5.1. Сущность процесса**

Сущность процесса заключается в химическом восстановлении металла на поверхности детали из раствора, содержащего соль металла и восстановитель. В состав растворов, как правило, входят следующие компоненты:

- соль осаждаемого металла;
- восстановитель;
- буферная добавка для стабилизации pH;
- комплексообразователь для удержания ионов никеля в растворённом состоянии;
- стабилизатор, предупреждающий объёмное саморазложение раствора.

**Обязательные условия протекания процесса:**

- Процесс восстановления должен проходить не в объёме раствора, а только на поверхности изделия.
- Поверхность изделия и наносимый на неё металл покрытия должны обладать каталитическими свойствами.

Для выполнения этих условий восстановитель подбирается таким, чтобы его восстанавливающая сила при отсутствии катализатора была недостаточна для восстановления ионов металла в объёме раствора.

В настоящее время разработано большое количество различных составов растворов химического никелирования. Все их можно разделить на две группы – кислые ( $\text{pH} = 4 \div 6$ ) и щелочные ( $\text{pH} = 8 \div 10$ ).

В качестве восстановителя используют гипофосфит натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) и аминобораны. Наиболее часто используют гипофосфит натрия. Гипофосфит восстанавливает ионы никеля в широком интервале  $\text{pH}$  раствора – от 3 и выше.

В кислой среде никелирование может происходить из растворов, содержащих лишь соль никеля и гипофосфит. Однако для стабилизации процесса необходимо вводить буферные добавки, так как образование ионов  $\text{H}^+$  в процессе восстановления никеля приводит к уменьшению скорости процесса, вплоть до его полного прекращения. Кроме того, ионы никеля могут образовывать с продуктом реакции (фосфитом) малорастворимый при  $\text{pH} > 4$  фосфит никеля, осадок которого ухудшает покрытие и может приводить к саморазложению раствора. Поэтому в растворы никелирования часто вводят лиганды, с которыми ионы никеля образуют комплексы, сохраняясь в растворе и при больших  $\text{pH}$  и при высоких концентрациях фосфита.

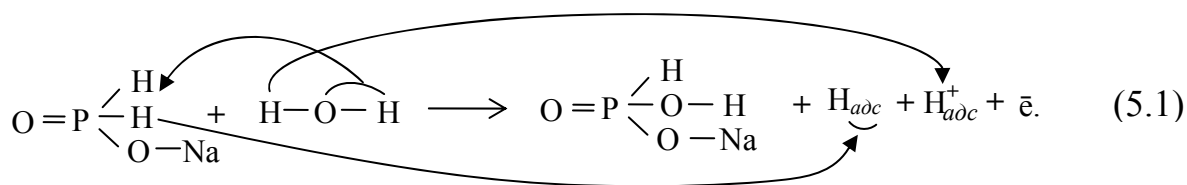
В щелочных растворах никелирования назначение лиганда заключается не только в предупреждении образования фосфитов никеля, но и в предотвращении выпадения гидроксида никеля. В щелочных растворах в качестве донора лигандов обычно используют соли аммония.

### Механизм процесса химического никелирования

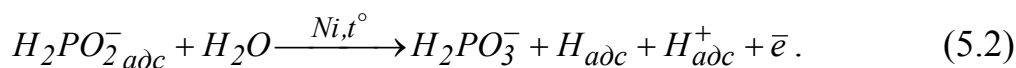
Механизм процесса химического никелирования очень сложен и состоит из нескольких стадий. С экспериментальными данными о стехиометрии процесса наиболее полно согласуется электрохимический механизм. Согласно электрохимическому механизму схему реакций восстановления никеля можно представить следующим образом:

### Анодный процесс

Первой стадией является реакция взаимодействия гипофосфита с водой. Эта реакция протекает на каталитически активной поверхности. Реакция заключается в замене водорода в молекуле гипофосфита из связи Р–Н на группу ОН из воды. В условиях слабокислой и слабощелочной среды реакция в структурном изображении выглядит следующим образом<sup>14</sup>:

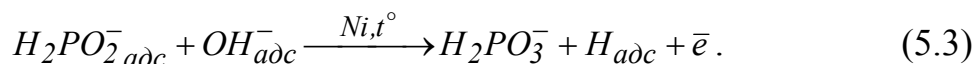


В ионном виде в кислой среде:



<sup>14</sup> Несмотря на электровалентность фосфора, равную (1+), в приведённой ниже структурной формуле гипофосфита натрия валентность в структурном значении этого слова равна пяти.

В условиях щелочной среды ( $\text{pH} > 9$ ):



Из реакций 5.2 и 5.3 можно видеть, что как в кислой, так и в щелочной среде анодный процесс приводит к генерированию электронов и подкислению раствора.

### Катодные процессы

Согласно современным представлениям катодный процесс включает в себя три реакции:

1. В условиях кислой среды при отсутствии в растворе ионов никеля адсорбированный ион водорода восстанавливается освободившимся по реакции 5.2 и 5.3 электроном и молизуется с адсорбированным атомом водорода:



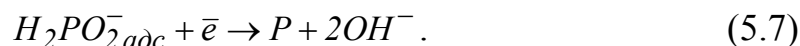
В условиях щелочной среды восстанавливается молекула воды:



2. При наличии в растворе ионов никеля электроны, образующиеся по реакции 5.2 и 5.3, восстанавливают не только ионы водорода или воду, но и никель до металла:



3. Кроме того, наряду с восстановлением ионов водорода и никеля протекает реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора. Протекание указанной реакции может быть представлено следующим уравнением:



Фосфор, выделяющийся по реакции 5.7, включается в осадок и при последующей термообработке вследствие образования фазы фосфида никеля значительно повышает твёрдость покрытия, что является одним из достоинств химически осаждённого никеля.

Как видно, восстановление фосфора сопровождается подщелачиванием раствора. По этой причине в щелочных растворах скорость данной реакции существенно ниже. Подщелачивание по реакции 5.7 в некоторой степени замедляет подкисление раствора химического никелирования, происходящее за счёт реакции 5.2 и 5.3.

Таким образом, в процессе химического никелирования имеет место три катодных процесса:

1. восстановление водорода;
2. восстановление никеля;
3. восстановление гипофосфита до элементарного фосфора.

Соотношение долей параллельно протекающих реакций зависит от многих факторов, в частности, от кислотности раствора, концентраций компонентов и наличия комплексообразователя.

Доля первого нежелательного побочного процесса восстановления водорода определяет коэффициент полезного использования гипофосфита, который равен отношению количества гипофосфита, израсходованного в реакциях, ведущих к образованию металлического никеля и элементарного фосфора, к общему количеству прореагировавшего гипофосфита.

Коэффициент полезного использования гипофосфита также зависит от состава раствора, например, от соотношения концентрации ионов никеля и гипофосфита, природы и концентрации лигандов и буферных добавок. Коэффициент полезного использования выше в тех растворах, где обеспе-



чивается большая скорость восстановления никеля и меньшая – восстановления водорода. По данным М. Шелкаускаса на практике в процессе никелирования расходуется  $\sim 3$  моля гипофосфита на 1 моль восстановленного никеля ( $5,4 \text{ г NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 1 г покрытия).

Органические добавки – буферные вещества и лиганды оказывают большое влияние на скорость восстановления никеля. Для многих из них характерна зависимость скорости никелирования от концентрации добавки, проходящая через максимум. Ускорение процесса многие исследователи объясняют буферным действием органических добавок, а снижение скорости при высоких концентрациях добавки – блокированием каталитически активной поверхности адсорбированными органическими веществами. Использование сильных комплексообразователей снижает скорость восстановления никеля и, соответственно, снижает коэффициент полезного использования гипофосфита.

При протекании окислительно-восстановительных процессов в растворе химического никелирования снижается концентрация исходных веществ и накапливаются продукты реакции. В соответствии с принципом Ле-Шателье снижение концентрации исходных веществ, накопление в растворе фосфит ионов и уменьшение рН приводит к снижению скорости восстановления никеля. По этой причине растворы химического никелирования нуждаются в постоянной корректировке или замене.

Плотность загрузки деталей обычно составляет от 1,0 до 3,5  $\text{дм}^2/\text{л}$ . Можно наносить покрытия небольшой толщины на порошки, пористые, волокнистые и тканевые структуры, которые отличаются высокоразвитой поверхностью, при плотностях загрузки до 50  $\text{дм}^2/\text{л}$ .

## 5.2. Влияние состава раствора и режимов процесса на скорость восстановления никеля

В настоящее время разработчиками гальванохимических процессов предлагается большое количество рецептов составов растворов химического никелирования. Анализ состава этих растворов показывает, что в среднестатистическом составе раствора химического никелирования содержание никелевой соли  $\approx 0,1$  моль/л, содержание гипофосфита натрия  $\approx 0,2$  моль/л.

*Влияние концентрации никелевой соли.* В качестве никелевых солей наиболее часто используют  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  или  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Характер изменения скорости процесса осаждения никеля с увеличением концентрации соли никеля в растворе представлен на рис. 5.1.

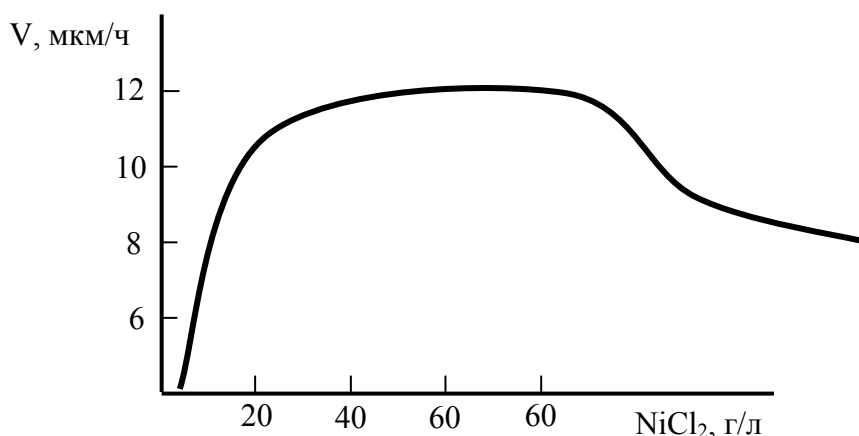
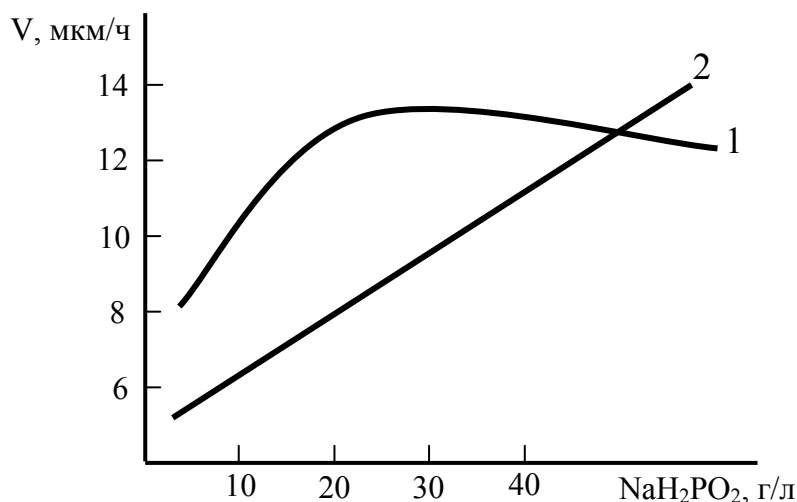


Рис. 5.1. Влияние концентрации хлорида никеля на скорость образования покрытия. Концентрация гипофосфита  $\sim 0,2$  моль/л

Из рисунка видно, что наиболее выгодно использовать растворы, содержащие от 20 до 40 г/л  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . При более низких концентрациях скорость осаждения резко падает. Увеличение концентрации хлорида никеля выше 40 г/л к заметному повышению скорости процесса не приводит, но потери химикатов за счёт уноса раствора с деталями увеличиваются.

*Влияние концентрации гипофосфита натрия.* Характер влияния концентрации гипофосфита натрия на скорость процесса осаждения никеля представлен на рис. 5.2.



*Рис. 5.2. Влияние концентрации гипофосфита натрия на скорость образования покрытия. Концентрация соли никеля ~ 0,1 моль/л.*

*1 – в кислых растворах; 2 – в щелочных растворах*

Из рисунка видно, что в кислых растворах оптимальная концентрация гипофосфита приблизительно равна 20 г/л. Снижение концентрации гипофосфита приводит к снижению скорости процесса. Увеличение концентрации гипофосфита выше 30 г/л как в кислых, так и в щелочных растворах приводит к увеличению потерь, связанных с уносом и, как правило, приводит к увеличению вероятности саморазложения раствора.

Буферирующие добавки. Как уже было сказано выше, процесс восстановления никеля как в кислых, так и в щелочных растворах, сопровождается снижением pH раствора, что приводит к снижению скорости реакции. В приповерхностном слое снижение pH происходит уже в первые секунды и поэтому процесс восстановления тормозится сразу. Для стабилизации pH в раствор вводят буферирующие добавки – уксуснокислый натрий, молочную кислоту, малеиновокислый натрий, янтарнокислый натрий, адипиновую кислоту и другие.

На рис. 5.3 представлен характер влияния различных буферирующих добавок на скорость осаждения никеля.

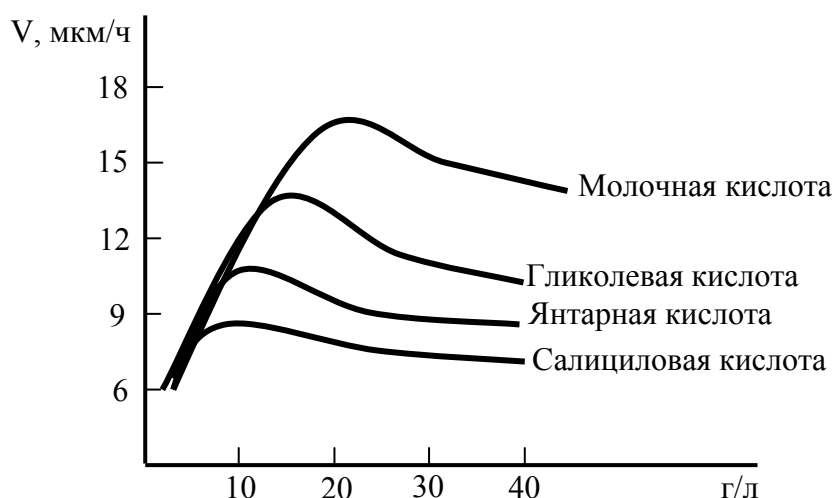


Рис. 5.3. Влияние природы и концентрации буферирующей добавки на скорость образования покрытия

Из рисунка видно, что введение определённого количества буферирующих добавок приводит к увеличению скорости процесса восстановления в 2–3 раза. Снижение скорости покрытия при превышении концентрации добавок многие исследователи связывают с их адсорбцией на поверхности изделий и с соответствующим затруднением восстановления никеля.

Для каждой добавки существует оптимальная концентрация, которая соответствует максимуму в том случае, если нет других нежелательных побочных процессов. Для каждого конкретного состава раствора вид буферной добавки и оптимальная концентрация подбираются экспериментально.

*Комплексообразующие добавки.* Одним из продуктов реакции восстановления никеля являются *фосфит* ионы ( $H_2PO_3^-$ ), которые, соединяясь с ионами никеля, образуют малорастворимое соединение – *фосфит* никеля ( $NiHPO_3$ ):



При достижении определённой концентрации фосфитов (для кислых растворов 40÷60 г/л, для щелочных растворов до 400 г/л) происходит выпадение фосфитов никеля, что делает раствор непригодным к дальнейшему использованию.

При появлении в растворе коллоидных частичек фосфита никеля раствор мутнеет. Эти частицы могут включаться в растущий осадок и вызывать шероховатость покрытия. Кроме того, частицы фосфита никеля являются каталитическими центрами восстановления никеля в объёме, и, хотя каталитическая активность их невелика, кристаллизация фосфита никеля в объёме раствора нередко приводит к саморазложению раствора. Признаком саморазложения раствора является бурное выделение водорода в объёме, нарастающее «лавиной» (ванна буквально «вскипает»). В результате саморазложения на дне и стенках ванны оседает порошкообразный никель. В этом случае стенки ванны требуют тщательной чистки, а раствор – замены.

Для предупреждения образования фосфита никеля в раствор вводят комплексообразующие добавки, которые связывают ионы никеля в комплексы и тем самым препятствуют образованию малорастворимых фосфитов. Максимальное количество фосфитов в растворе, ещё не влияющих на стабильность и работоспособность раствора, зависит от природы комплексообразователя, и его концентрации.

**Выбор комплексообразователя имеет очень важное значение. Дело в том, что использование слабых комплексообразователей не исключает, а только снижает вероятность образования фосфитов никеля. Применение же сильных комплексообразователей приводит к заметному снижению скорости процесса восстановления за счёт снижения активности ионов никеля в растворе.**

С точки зрения прочности комплекса в кислых растворах наиболее эффективным комплексообразователем является лимоннокислый натрий, однако вследствие достаточно высокой прочности цитратного комплекса скорость осаждения никеля в таких растворах невелика.

В щелочных растворах почти всегда используется аммиак. Использование такого сильного комплексообразователя, как аммиак сказывается на скорости реакции восстановления двояко. С одной стороны – за счёт снижения активности ионов никеля снижается скорость восстановления, с другой стороны – за счёт повышения pH скорость восстановления увеличивается. В результате суммарного действия вышеперечисленных факторов скорость восстановления никеля в щелочных растворах обычно несколько ниже, чем в кислых растворах.

Известно, что растворимость фосфитов в аммиакатных растворах значительно выше, чем в растворах с лимоннокислым натрием. Благодаря высокой растворимости фосфитов аммиакатные растворы при регулярной корректировке по ионам никеля и гипофосфиту могут работать без смены довольно долго, что позволяет использовать такие растворы в автоматических линиях.

Следует отметить, что многие буферирующие добавки одновременно являются и комплексообразователями.

*Стабилизаторы.* Саморазложение раствора может быть вызвано не только появлением в нём фосфитов никеля. Причинами саморазложения могут оказаться различные мельчайшие механические примеси, попадающие в раствор с химикатами, с водой или в виде пыли из воздуха. В производственных условиях вероятность попадания примесей, способных катализировать процесс восстановления никеля, довольно велика.

Как известно, одной из причин каталитической активности мелких частиц является их повышенная поверхностная энергия, которая обусловлена высокой кривизной поверхности (малым радиусом кривизны поверхности).

Для предохранения раствора от каталитического действия случайно попавших примесей в него вводят специальные вещества – стабилизаторы. Действие стабилизаторов основано на том, что они, адсорбируясь на частицах с повышенной поверхностной энергией, снижают их каталитическую активность. Обычно такие вещества называют каталитическими ядами.

Следует отметить, что при избытке стабилизатора он может адсорбироваться не только на более активной поверхности мелкодисперсных частиц, но и на поверхности покрываемых деталей, что приводит к снижению скорости основного процесса. По этой причине концентрация вводимых в раствор стабилизаторов очень мала и, как правило, не превышает нескольких миллиграмм на литр раствора. В качестве стабилизаторов используется *тиомочевина, тиосульфат натрия, сульфид свинца и другие*.

*Кислотность раствора.* Анализ реакций 5.2 и 5.3 показывает, что скорости этих реакций снижаются по мере подкисления раствора в процессе его эксплуатации. Таким образом, чем ниже исходная кислотность раствора, тем выше скорость восстановления ионов никеля. Излишнее подщелачивание кислых растворов приведёт либо к гидролизу ионов никеля, либо может настолько сильно повысить скорость восстановления, что возникнет опасность саморазложения. Для различных составов оптимальное значение pH различно и поддерживается, соответственно, различными буферными добавками.

*Природа покрываемого металла.* Для инициирования реакции восстановления ионов никеля на поверхности изделия материал этого изделия должен служить катализатором восстановления. Такими металлами – катализаторами являются: никель, железо, кобальт, палладий. Однако никелевое покрытие можно нанести и на другие металлы (например, на медь или на латунь), которые не являются катализаторами процесса восстановления никеля. Для инициализации процесса восстановления никеля на поверхно-

сти деталей, не обладающих каталитическими свойствами, необходимо после погружения таких деталей в раствор привести их в контакт с металлом-катализатором или с металлом, более электроотрицательным, чем никель, например с алюминием<sup>15</sup>. В точке контакта меди с алюминием потенциал меди смещается в отрицательную сторону и в результате в этой точке процесс восстановления инициируется. Далее никель, осаждённый в точке контакта, сам служит катализатором, и медное изделие в течение нескольких секунд полностью затягивается слоем химического никеля.

При многократном использовании подвесок ранее никелированные крючки могут выполнять роль контактирующего металла.

*Температура.* Как правило, растворы химического никелирования работают при высокой температуре. Использование высоких температур выгодно по двум причинам:

- высокие температуры позволяют существенно ускорить процесс;
- охлаждение раствора химического никелирования в нерабочее время позволяет затормозить все процессы и таким образом «законсервировать» растворы, сохраняя их от возможного саморазложения.

Наряду с кислыми горячими растворами существуют и щелочные низкотемпературные растворы. Рабочая температура таких растворов не превышает 50–60 °С. Низкотемпературные растворы незаменимы при покрытии пластмасс, так как многие пластмассы при высоких температурах деформируются.

---

<sup>15</sup> Для более быстрой инициализации процесса алюминием его необходимо потереть о покрываемую деталь с целью удаления оксидной плёнки с поверхности алюминия.



### 5.3. Свойства химических никелевых покрытий

*Внешний вид.* Осадки никеля, получаемые из кислых растворов, имеют гладкую блестящую поверхность. Покрытия, получаемые из щелочных растворов, имеют полублестящую поверхность. Добавление в растворы блескообразующих добавок повышает блеск и отражательную способность покрытий. Так при добавлении солей кобальта в щелочной раствор блеск покрытий по отношению к серебряному зеркалу составляет 40 %, а без добавки только 5 %. Вместе с тем, необходимо отметить, что блеск химических никелевых покрытий в значительной мере зависит от блеска основы. Поэтому при желании получить зеркально блестящие покрытия поверхность деталей необходимо предварительно полировать.

*Структура.* Свежеосаждённые покрытия представляют собой пересыщенный твёрдый раствор фосфора в никеле; при содержании фосфора до 7 % они имеют явное кристаллическое строение, при большем содержании фосфора структура определяется как рентгеноаморфная. Установлено, что помимо фазы твёрдого раствора фосфора в никеле фосфор находится в покрытии в виде фосфида  $\text{Ni}_2\text{P}$ . При термообработке покрытий выше 200 °C (оптимально 400 °C) образуется устойчивый фосфид  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

*Твёрдость.* Как уже было показано, никелевые покрытия, полученные при восстановлении гипофосфитом, всегда содержат фосфор. Его количество зависит от многих факторов, главный из которых – концентрация гипофосфита в растворе. Покрытия, полученные из кислых растворов, обычно содержат 6÷15 масс. % фосфора, из щелочных – 3÷7 %.

Благодаря высокому содержанию фосфора химические никелевые покрытия отличаются достаточно высокой твёрдостью. После термообработки при 400÷500 °C твердость никель-фосфорного покрытия возрастает вдвое, составляя 900÷1000 кгс/мм<sup>2</sup> и сравниваясь, таким образом, с твёрдо-

стью хромовых покрытий. При этом многократно возрастает и прочность сцепления. При термообработке при более высоких температурах 600÷750 °С твёрдость никелевых покрытий несколько падает.

*Сцепление с основой.* Прочность сцепления никель-фосфорного покрытия с основой в сравнении с гальваническими покрытиями несколько ниже, Термообработка никелированных деталей способствует повышению адгезии покрытия с основой вследствие диффузии никеля и фосфора в основной металл с образованием переходного диффузионного слоя.

*Пористость.* Химические никель-фосфорные покрытия менее пористые, чем покрытия той же толщины, но полученные электрохимическим способом.

*Коррозионная стойкость.* Благодаря меньшей пористости и присутствию фосфора химические покрытия Ni-P обладают более высокими защитными свойствами, чем гальванические покрытия.

#### **5.4. Регенерация и корректирование растворов химического никелирования**

В процессе химического никелирования состав раствора всё время меняется: уменьшается концентрация никеля и гипофосфита, увеличивается содержание фосфитов, что оказывает отрицательное действие на работоспособность и стабильность раствора, а также приводит к уменьшению содержания фосфора в покрытии. При достижении определённой концентрации фосфитов (для кислых растворов 40÷60 г/л, для щелочных растворов до 400 г/л) происходит выпадение фосфитов никеля, что делает раствор непригодным к дальнейшему использованию.

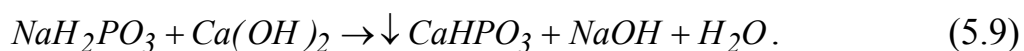
Максимальное количество фосфитов в растворе, ещё не влияющих на стабильность и работоспособность раствора, зависит от природы комплексообразователя, и его концентрации. Существует два вида регенерации растворов химического никелирования: частичная и полная.

К частичной регенерации относится добавление соли никеля и гипофосфита. Кроме того, для корректировки pH в раствор кислого химического никелирования добавляют щёлочь или газообразный аммиак, а в щелочные растворы – аммиак.

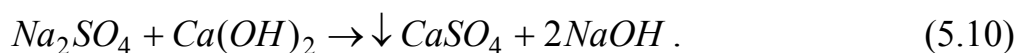
К полной регенерации раствора химического никелирования относится не только корректировка по соли никеля, гипофосфиту и кислотности, но и удаление из раствора накапливающихся в растворе фосфитов, а также балластных солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaCl}$ ), образующихся при корректировке раствора сернокислыми или хлористыми солями. Поэтому при многократном использовании растворов химического никелирования очень важным является вопрос не только корректировки, но и очистки раствора от накапливающихся в процессе работы и корректировок ненужных солей.

Один из способов удаления фосфитов при помощи хлорного железа основан на том, что при активном взаимодействии фосфита натрия с хлорным железом образуется нерастворимое в холодной воде комплексное соединение  $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{OH}) \cdot (\text{HPO}_3)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , которое удаляется из раствора фильтрацией. Чтобы в растворе не накапливалось хлорное железо, его вводят в раствор в меньшем количестве, чем требуется по расчёту.

Сущность второго способа основана на удалении фосфит ионов в виде малорастворимого фосфита кальция. Для этого в раствор вводят гидроксид кальция. Осаждение происходит по реакции:



Образующийся по реакции 5.9 гидроксид натрия нейтрализует накапливающуюся в процессе восстановления никеля кислоту. Кроме того, при введении гидроксида кальция удаляются и сульфат-ионы, накапливающиеся в растворе после корректировки сульфатом никеля:

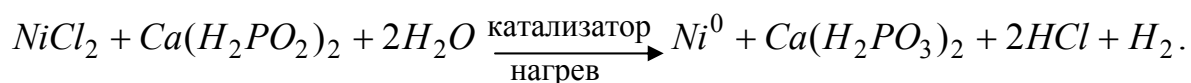


Для удаления ионов натрия, накапливающихся в растворе после корректировки pH гидроксидом натрия, раствор охлаждают до  $0 \div -5$  °C и пропускают через него углекислоту. Образующийся карбонат натрия удаляют фильтрацией.

Существует способ регенерации раствора химического никелирования, основанный на удалении фосфитов путём замены гипофосфита натрия гипофосфитом кальция и электрохимической регенерации раствора по никелю и pH. Применение в качестве восстановителя гипофосфита кальция даёт возможность использовать анион  $H_2PO_2^-$  в качестве восстановителя ионов никеля, а катион  $Ca^{2+}$  в качестве осадителя фосфитов в виде  $Ca(H_2PO_3)_2$ .

Технологическая схема регенерации раствора изображена на рис. 5.4.

Принцип действия установки регенерации заключается в следующем. При работе ванны химического никелирования в растворе снижается концентрация ионов никеля и гипофосфит-ионов и накапливается малорастворимый фосфит кальция:



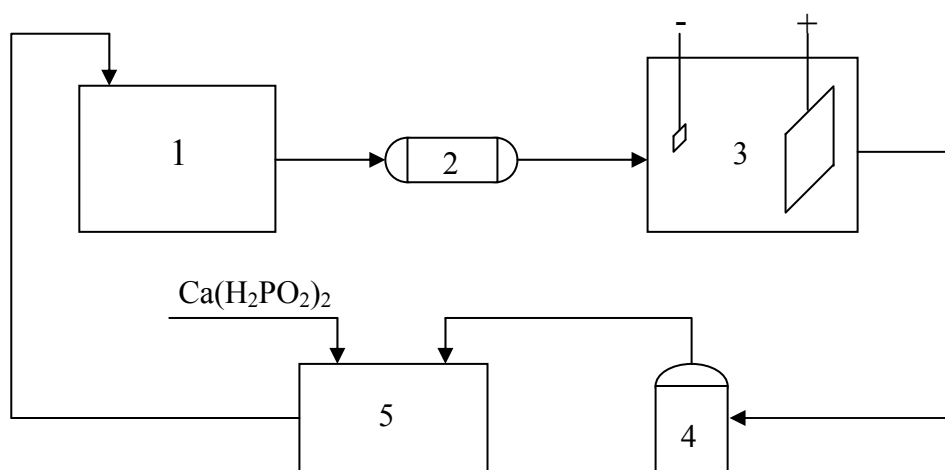


Рис. 5.4. Технологическая схема регенерации раствора химического никелирования: 1 – ванна никелирования; 2 – холодильник; 3 – ванна электрохимической регенерации никеля; 4 – фильтровальная установка; 5 – ванна корректировки раствора по гипофосфиту кальция

Из ванны никелирования рабочий раствор непрерывно подаётся в холодильник, где малорастворимые фосфиты кальция выпадают в осадок. Таким образом, в результате охлаждения из раствора выводится фосфит кальция. Охлаждение раствора также необходимо и для того, чтобы исключить возможность саморазложения раствора в процессе его регенерации.

Далее охлаждённый раствор подаётся в ванну корректировки по никелю и рН. В ванне корректировки имеется никелевый анод и катод малого размера. Анодная плотность тока –  $(1 \div 1,5) \text{ А/дм}^2$ , катодная плотность тока не ниже  $(25 \div 30) \text{ А/дм}^2$ .

На аноде идёт реакция



На катоде вследствие очень высоких плотностей тока происходит выделение водорода и в незначительном количестве на предельном токе выделяется порошкообразный никель:



Таким образом, в ванне регенерации за счёт анодного процесса происходит корректировка раствора по ионам никеля, а за счёт катодного процесса поддерживается кислотность. Корректировка раствора электрохимическим методом позволяет избежать накопления в растворе ионов хлора и натрия, как это бывает в случае корректировки путём введения дополнительных количеств  $NiCl_2$  и  $NaOH$ .

Далее раствор поступает на фильтрацию, где отфильтровывается фосфит кальция и порошкообразный никель. После корректировки раствора по гипофосфиту кальция раствор возвращается обратно в ванну.

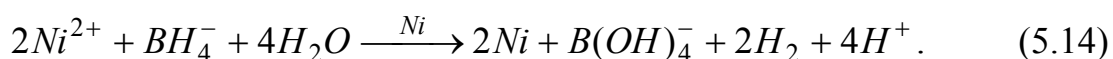
Использование такой схемы даёт возможность организации процесса химического никелирования в кислых растворах в автоматических линиях.

## **5.5. Никелирование из растворов, содержащих борогидрид**

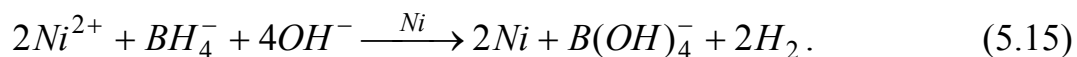
Боросодержащие соединения имеют бóльшую восстановительную способность, чем гипофосфит. Поэтому использование некоторых боросодержащих восстановителей даёт возможность получать покрытия при относительно низких температурах (40 °C). Это способствует их применению для нанесения покрытий на нетермостойкие неметаллические материалы. Кроме того, повышенная твёрдость Ni–В покрытий (особенно после термообработки), высокая температура плавления, большая износостойкость и коррозионная стойкость делают эти покрытия более привлекательными в машиностроении.

Основное препятствие для широкого практического использования химического никелирования с помощью борогидридов – высокая стоимость восстановителей и их низкая стабильность. Наиболее часто в промышленности применяют борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ . Восстановление никеля борогидридом отображают следующими схемами.

В кислых растворах:

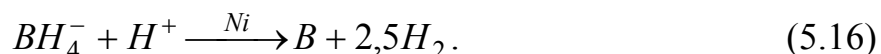


В щелочных растворах:

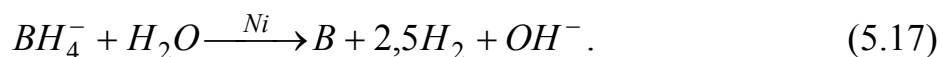


Восстановление бора происходит в результате каталитического распада восстановителя.

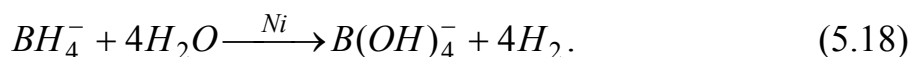
В кислых растворах:



В щелочных растворах:



В ходе никелирования часть борогидрида неизбежно разлагается по уравнению 5.18 и лишь 10–20 % его реагирует по схеме 5.14 и 5.15, восстанавливая никель:



Наиболее известный раствор содержит:

Никель двухлористый 6-водный.....30 г/л;

Этилендиамин (70 %-ный раствор) – комплексообразователь...85 мл;

Гидроксид натрия (создаёт щелочную среду).....	40 г/л;
Борогидрид натрия (восстановитель).....	1, 0 г/л;
Таллий однохлористый (стабилизатор).....	0,07 г/л;
Натрий азотистокислый (стабилизатор).....	1,0 г/л;
Температура.....	60÷90 °С;
Плотность загрузки.....	2,0 дм <sup>2</sup> /л.

## **5.6. Достоинства и недостатки химического способа нанесения никелевых покрытий**

### *Достоинства химического способа*

- Возможность получения равномерных по толщине покрытий на деталях сложной конфигурации.
- Меньшая пористость и более высокая коррозионная стойкость химических покрытий по сравнению с гальваническими покрытиями.
- Высокая твёрдость и износоустойчивость (обеспечивается внедряющимся в металл покрытия фосфором).
- Возможность покрытия неметаллических изделий.

### *Недостатки химического способа*

- Дороговизна.
- Малая скорость осаждения металла, снижающаяся по мере использования раствора.
- Трудности корректировки и регенерации раствора.
- Малый коэффициент использования компонентов раствора.



## **5.7. Оборудование для процесса химического никелирования**

Для проведения процесса химического восстановления металлов весьма существенным является подбор материала ванны. Материал ванны должен отвечать следующим требованиям:

- не должен обладать каталитическими свойствами, способными вызвать осаждение металла на стенках ванны;
- быть химически стойким к растворам с кислотностью в пределах  $\text{pH } 3 \div 11$ ;
- выдерживать температуру до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  без изменения физико-химических и механических свойств.

Следовательно, цветные и чёрные металлы и даже коррозионно-стойкая сталь не могут быть использованы в качестве материалов для ванн из-за осаждения химического покрытия на металлических поверхностях. Ранее для стационарных ванн наиболее часто применяли фарфоровые, стеклянные и стальные эмалированные ёмкости. Основным недостатком стеклянных, фарфоровых и эмалированных ёмкостей является их хрупкость. Случайное падение детали или подвески на дно ванны приводит либо к разрушению ванны, либо к сколу эмалевого покрытия.

В настоящее время ванны для химического нанесения покрытий всё чаще изготавливают из титана или коррозионно-стойкой стали с их постоянной пассивацией. Пассивация осуществляется путём анодной защиты металлического корпуса ванны. При этом корпус ванны соединяют с положительным полюсом источника тока, а отрицательный полюс соединяют с пластиной из коррозионно-стойкой стали, погруженной в раствор.

Для стационарных установок наиболее целесообразно использовать установки типа УХН (установка химического никелирования). Особенностью таких установок является разделение ванны-реактора, изготовленной из титана, на две электрически изолированные части. Верхняя рабочая часть современных ванн-реакторов нагревается ТЭНами. В этой части ванны при повышенной температуре производится никелирование. Температура нагрева регулируется термодатчиком. В более ранних конструкциях обогрев верхней части электролита производится с помощью паровой рубашки. Достоинствами парового обогрева являются бóльшая греющая поверхность и более низкая температура, что снижает вероятность саморазложения раствора из-за перегрева. Недостатком является необходимость устройства паровой рубашки, подведения пара и отвода конденсата, а также сложность автоматизации устройств поддержания температуры рабочего раствора.

Нижняя часть ванны-реактора имеет водяную рубашку для охлаждения раствора и штуцер для его слива. Образующиеся в процессе реакции фосфиты за счёт диффузии опускаются в нижнюю холодную часть ванны, где кристаллизуются и выпадают на дно. Таким образом, диффузионный поток фосфитов непрерывно направлен вниз и рабочий раствор постоянно очищается от нежелательных фосфитов никеля.

В нижней холодной части ванны-реактора помещен катод анодной защиты (анодом является верхняя горячая часть корпуса ванны) и полипропиленовая решетка для улавливания случайно упавших в ванну деталей. Кроме того, решётка уменьшает вероятность взмучивания отстоявшихся фосфитов. В верхней части установки закреплен механизм качания, и рейки на которых подвешиваются детали. Механизм качания приводится в движение мотор-редуктором с эксцентриком на выходном валу. Ванна заключена в полый теплоизоляционный кожух, выполняющий одновременно функцию бортового отсоса. На кожух устанавливается крышка, предохраняющая раствор от испарения и загрязнения атмосферы цеха.

Ввиду сложности конструкции установки химического никелирования её затруднительно устанавливать в автоматических линиях, поэтому для работы в автоматических линиях чаще применяют ванны обычной конструкции с низкотемпературным щелочным электролитом.

Самым лучшим материалом для футеровки ванн химического нанесения покрытий является фторопласт. В настоящее время отечественной промышленностью освоен значительный ассортимент фторопластов, которые в отличие от «фторопласта 4» (Ф-4) обладают свойствами плавких металлов: они могут экструдироваться, отливаться под давлением, подвергаться сварке плавлением. К таким фторопластам следует отнести Ф-4МБ, Ф-10, Ф-2М, Ф-3М, Ф-26, Ф40ЛД и др. Освоено производство плёнки Ф-10 (ТУ 6-05-041-538-74), Ф-2М (ТУ 6-05-041-615-76), армированной плёнки из Ф-3М и экструдированного листа из Ф-2М (ТУ 6-05-041-644-79).

Листовой фторопласт Ф-2М обладает хорошими формовочными свойствами, гибкостью, ударопрочностью, прочностью при растяжении, свариваемостью. Листы фторопласта Ф-4М сваривают воздушной горелкой с использованием присадочного прутка диаметром 2–3 мм. Для приклеивания фторопласта к металлической поверхности разработан клей ГИПК-113.

Для футеровки ванн химического никелирования рекомендуется использовать фторопласты Ф-4МБ в виде плёночного вкладыша и Ф-30 (Ф-40) в виде напылённого покрытия.

## **5.8. Экспериментальная часть**

**Цель работы:** ознакомление с особенностями технологического процесса осаждения никеля химическим способом; исследование влияния различных факторов на скорость осаждения никеля.

**Методика проведения работы:** Предупреждение – с целью исключения объёмного разложения раствора эксперимент должен проводиться в условиях высокой чистоты как растворов, так и посуды.

В лабораторных условиях процесс проводят в стеклянной термостойкой посуде. Нагрев и поддержание производится либо с помощью глицериновой бани, либо обычным образом на электрической плитке. Образцы изготавливают из стали, меди или алюминия. Рекомендуемая плотность загрузки составляет около 1 дм<sup>2</sup>/л. Образцы (с измеренной поверхностью и предварительно взвешенные) обезжириваются и активируются в растворах, соответствующих материалу образца, и завешиваются в ванну на нити либо погружаются с помощью пинцета на дно ванны.

По заданию преподавателя процесс покрытия может длиться от 20 минут до 1 часа. По мере испарения раствора объём поддерживается добавлением дистиллированной воды с той же температурой, что и температура раствора. Контроль температуры необходимо проводить непрерывно и не допускать отклонение температуры от заданного значения выше  $\pm 3$  °С. По окончании процесса образцы извлекаются из ванны, промываются, сушатся и взвешиваются. По разнице масс образцов до и после покрытия рассчитывается толщина покрытия.

Составы растворов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Составы растворов химического никелирования

Компоненты раствора	Концентрация компонентов, г/л						
	кислые электролиты				щелочные электролиты		
	1	2	3	4	5	6	7
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	18–22	25–35	12–18	23–35			
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O					35–45	22–25	18–24
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O				0,1–0,3			
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	25–30	10–15	10–15	20–30	18–22	32–38	32–38
NH <sub>4</sub> Cl					45–55	45–55	45–55
NH <sub>4</sub> OH (25 % раствор), мл/л						45–55	25–35

Окончание табл. 5.1

Лимоннокислый натрий $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		8–12			35–45	75–85	
Уксуснокислый натрий $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18–22		8–12	3–7			
Аминоуксусная кислота				25–40			
Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$	12мл/л						
L-цистеин				0,001			
Натрий азотистокислый						0,02–0,1	0,02–0,1
Тиомочевина	0,0003						
Температура	96 –98	96–98	96–98	80–90	96–98	96–98	40–45
pH	4,2–4,7	4,2–4,7	4,7–5,3	5,0–5,5	8–9	8–9	9–10

Электролит № 6 применяют для нанесения покрытия на алюминий и его сплавы. Электролит № 7 применяют для металлизации пластмасс.

### **Возможные варианты заданий**

#### **1. Исследование влияния степени выработки раствора на скорость осаждения никеля**

Несколько образцов последовательно в течение 30 минут покрывают в растворе заданного состава. Принимается, что во всех случаях покрытие на образцах состоит из 95 % никеля и 5 % фосфора.

Степень выработки раствора после покрытия каждого образца рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{\text{масса осаждённого никеля}}{\text{исходная масса } \text{Ni}^{2+} \text{ в растворе}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot 0,95}{V \cdot [\text{Ni}^{2+}]},$$

где  $K$  – степень выработки раствора по никелю;

$m_i$  – привес образца, г;

$V$  – объём раствора, л;

$[\text{Ni}^{2+}]$  – исходная концентрация раствора по никелю, г/л.

Результаты измерений и расчётов представить в виде таблицы и графика зависимости скорости осаждения, выраженной в мкм/ч, от степени выработки раствора.

2. Исследование влияния состава раствора на скорость осаждения никеля

Несколько образцов из указанного руководителем металла покрывают в течение 30 минут в трёх различных растворах. Скорость осаждения рассчитывается в мкм/ч. Результаты представляются в виде таблицы и графика, отражающих скорость осаждения покрытия в зависимости от изменения состава растворов или концентрации компонентов раствора.

3. Исследование влияния температуры на скорость осаждения никеля

По заданию преподавателя в одном из растворов проводят осаждение никеля при различных температурах. Для каждого образца следует использовать свежую порцию раствора.

## 6. ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА

Гальванопластика, как раздел гальваностегии, известна более 150 лет. В 19 веке гальванопластика, несмотря на слабое развитие электротехники, очень широко применялась для изготовления копий художественных произведений: скульптур, барельефов, медалей. Так почти половина скульптур Петергофа, а также украшений Исаакиевского собора в Петербурге были изготовлены методом гальванопластики в специально созданной для этой цели в Петербурге мастерской, которая просуществовала до 1917 г.

Второй период развития гальванопластической технологии связан с использованием её в машиностроении. С помощью гальванопластики можно с большей точностью, чем любым другим способом, воспроизвести предметы до мельчайших подробностей (яркий пример – матрицы граммофонных пластинок). Появляется возможность изготавливать предметы столь сложных форм, что производство их другими способами просто невозможно (многослойные металлические волноводы, сильфоны и другие замкнутые тонкостенные изделия). Гальванопластику применяют для размножения уникальных деталей большими сериями. В ряде случаев гальванопластика дает возможность изготовления изделий из металлов и сплавов со специальными свойствами.

Особое место занимает использование гальванопластики при изготовлении технологической оснастки (литформ и прессформ) для изготовления изделий из пластических материалов. Использование гальванопластики в производстве литформ и прессформ наиболее эффективно в тех случаях, когда необходимо изготовить формообразующую поверхность со сложным художественным рельефом, так как этот способ позволяет исключить использование сложных копировально-фрезерных станков и высококвалифицированного ручного труда.

Гальванопластическими способами изготавливают электроды-

инструменты для электрохимической и электрофизической размерной обработки. Полученные таким способом электроды-инструменты намного дешевле, чем изготовленные путём механической обработки, что позволяет сократить срок их окупаемости при малосерийном производстве.

### **6.1. Специальные термины в гальванопластике**

*Форма (модель)* – специально разработанное, сконструированное и изготовленное приспособление для снятия с него гальванопластических копий.

*Копия (гальванокopia)* – заготовка, полученная электролитическим осаждением металла или сплава из раствора электролита на модель и отделенная от нее. В дальнейшем, после механической доработки, копию используют непосредственно в качестве изделия либо электрода-инструмента, формообразующей вставки прессформы или как её составную часть и т. п.

*Замок* – технологическое соединение копии с формой, препятствующее их разделению после окончания процесса электрохимического наращивания. Как правило, при использовании многоразовых моделей образование замков нежелательно.

*Сложная форма* – форма, состоящая из нескольких частей и собираемая перед каждым использованием.

*Сложная копия* – копия, состоящая из нескольких частей (узлов), используемая как одно целое и в некоторых случаях разбирается после использования.

*Затяжка* – нанесение первичного слоя металла перед наращиванием основного его слоя. От качества затяжки в большой степени зависит качество всей копии.

*Дендрит* – местные наросты по краям или с тыльной стороны копии.



*Разделительный слой* – слой на поверхности формы, препятствующий «срастанию» ее с копией.

*Электропроводящий слой* – слой металла или графита, обеспечивающий электропроводность поверхности неметаллических форм.

## **6.2. Модели в гальванопластике**

Модели, используемые в гальванопластике, бывают постоянные (многократные) и однократные.

*Постоянные модели* изготавливаются чаще всего из нержавеющей стали или из алюминиевых сплавов и применяются для гальванопластического изготовления больших серий готовых изделий. Выбор нержавеющей стали и алюминия обусловлен тем, что на этих металлах имеется естественная оксидная пленка, которая выполняет роль разделительного слоя. Таким образом, отпадает необходимость формирования на поверхности формы разделительного слоя.

*Однократные модели* используются для изготовления уникальных изделий и изделий с замками, применяются в художественной гальванопластике и при изготовлении прессформ и литейных форм, а также другой технологической оснастки.

Однократные формы, в свою очередь, делятся на выплавляемые, растворяемые и разрушаемые.

*Выплавляемые модели.* В художественной гальванопластике наибольшее применение нашли выплавляемые модели, материалом для которых служат различные технические восковые композиции, а также легкоплавкие сплавы, Розе, Вуда, сплавы олова и свинца.

Состав сплава Вуда:

Олово – 12,5 %, свинец – 25 %, висмут – 50 %, кадмий – 12,5 %.

Температура плавления сплава Вуда – 65,5 °С.

Сплав Розе похож на сплав Вуда, но отличается несколько более вы-

сокой температурой плавления и меньшей токсичностью, так как не содержит кадмия.

Состав сплава Розе:

Олово – 25 %, свинец – 25 %, висмут 50 %.

Температура плавления сплава Розе – 94 °С.

После осаждения металла гальваническим способом на поверхность выплавляемой модели легкоплавкие модели выплавляются из гальванокопий.

*Растворяемые модели* изготавливаются из металлов, хорошо растворяющихся в кислотах или щелочах – сплавов алюминия, магния, цинка. В отличие от выплавляемых моделей, эти модели после получения гальванокопий растворяются в растворах кислоты или щелочи. Несмотря на большую стоимость растворяемых моделей, они используются там, где необходима очень высокая точность размеров полученных копий, например при изготовлении волноводов высокочастотных приемных и передающих радиотехнических устройств.

*Разрушаемые модели* применяются чаще всего при изготовлении гальванопластических копий крупных скульптур и барельефов и изготавливаются в основном из гипса, пропитанного парафином или воском. После получения гальванокопии модели разрушаются механически, чаще всего вручную. Кроме гипса для разрушаемых моделей используются специальные электропроводящие пластмассы, позволяющие получать модели высокой точности и высокого класса чистоты поверхности.

В ряде специальных случаев в качестве моделей могут использоваться готовые изделия, например медные или бронзовые медали или монеты. В этих случаях на изделие-модель наносится разделительный слой, который препятствует сращиванию материала модели с металлом копии. В подавляющем большинстве случаев в качестве таких разделительных слоев

используются тонкие пленки оксидов или сульфидов металлов.

### **6.3. Создание электропроводящих слоёв на моделях**

В тех случаях, когда в качестве материала модели используются неметаллические материалы (кроме случая использования электропроводящих пластмасс), для обеспечения возможности электролитического осаждения металла необходимо создание на поверхности моделей специальных электропроводящих слоев.

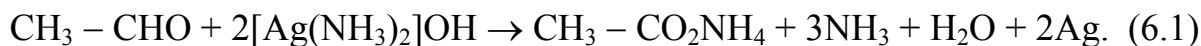
Традиционно самым распространенным способом создания электропроводных слоев является графитирование поверхности модели. Графитирование осуществляется широкой мягкой беличьей кистью. Для графитирования используется чешуйчатый графит, называемый иногда «карандашным». Графитированию особенно хорошо поддаются модели из модельных восковых композиций, но при нанесении дополнительных адгезионных слоев создавать графитовые электропроводящие слои можно и на других материалах – пластмассе, резине, стекле.

В ряде случаев при таких операциях графит полностью или частично заменяют бронзовым порошком, что повышает проводимость электропроводящих слоев.

Для нанесения электропроводящего слоя перспективно использование смеси графита и цинкового порошка. В сернокислом электролите меднения цинк покрывается слоем контактно осажденной меди, что существенно увеличивает электропроводность слоя и уменьшает время затяжки.

Наилучшим электропроводящим слоем для моделей из диэлектриков является химически осажденное серебро. Для этих целей применяют известную реакцию серебряного зеркала, сущность которой заключается в том, что аммиачный раствор оксида серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  при лёгком нагревании с альдегидами окисляет альдегид в кислоту с образованием аммо-

ниевой соли этой кислоты и свободного металлического серебра (реакция 6.1).



Иногда серебро восстанавливают из раствора его азотнокислой соли под действием ультрафиолетового излучения.

В промышленности при необходимости массового производства гальванокopий по пластмассовым моделям или при металлизации пластмасс в качестве электропроводящего слоя используют химически осажденные сульфиды свинца и других тяжелых металлов.

В тех случаях, когда к точности воспроизведения копии предъявляются очень высокие требования, электропроводный слой наносится химическим методом. Первоначально на поверхность формы химическим методом наносят тончайший слой металла – катализатора, а затем проводят каталитическое восстановление никеля или меди из растворов солей этих металлов и подходящего восстановителя, например, гипофосфита натрия.

#### **6.4. Электролиты в гальванопластике**

В практике гальванопластики наибольшее применение получили электролиты меднения, в частности простой сернокислый электролит примерного состава:

Сульфат меди..... 200–250 г/л;

Серная кислота..... 70–100 г/л;

Этиловый спирт..... 10–50 г/л;

Плотность тока ..... до 2,5 А/дм<sup>2</sup>;

Температура..... 20–25 °С .

Преимущества этого электролита в том, что катодный и анодный выходы по току равны 100 %, что способствует длительной стабильной работе электролита. Кроме того, электролит малочувствителен к примесям тяжелых металлов, ионы которых могут попадать в раствор в технологическом цикле получения гальваноконтий. Электролит нетоксичен, не имеет летучих компонентов, вредных для здоровья людей.

К недостаткам электролита следует отнести склонность его к дендритообразованию, особенно при температурах ниже 15 °С, низкую рассеивающую способность и невысокие предельно допустимые значения катодной плотности тока.

Два последних недостатка в большой степени компенсируются возможностью применения при осаждении меди различных приспособлений, улучшающих распределение тока первого рода: диэлектрических экранов, дополнительных катодов и анодов.

Из других металлов в гальванопластике достаточно широко используются никель, кобальт, железо, золото, серебро. Последние два металла обычно применяют при изготовлении многослойных металлических волноводов.

## **6.5. Технология изготовления крупногабаритных гальванопластических копий**

В качестве примера использования разрушаемых форм коротко рассмотрим технологию с применением гипсовых форм, которая применялась для изготовления скульптур для Исаакиевского собора.

Первоначально изготавливают скульптуры из какого-либо материала (предпочитают глину). Затем на скульптуре намечают отдельные элементы таким образом, чтобы на отдельных элементах не было замков.

Далее, с отдельных элементов снимают гипсовые копии, причём, после нанесения гипса (строго на отдельный элемент) гипс не снимают, а после затвердевания на его поверхность наносят слой, препятствующий слипанию с гипсовой копией следующего элемента. Это делается для того, чтобы в последующем можно было снять по отдельности гипсовые копии каждого элемента с глиняной скульптуры, а потом вновь сложить, и получить полую гипсовую копию. Для того, чтобы иметь доступ к внутренней рабочей поверхности гипсовой копии, гипсовые элементы складывают не полностью, а отдельными фрагментами, например, голова, торс и конечности. Сложенные гипсовые фрагменты скрепляют между собой, тщательно сушат и пропитывают восковой композицией.

После пропитки внутреннюю поверхность фрагмента гипсовой копии тщательно графитируют, погружают в гальваническую ванну, внутрь вводят анод и на внутреннюю поверхность электролизом наносят слой меди толщиной 3–4 мм.

По окончании электролиза гипсовую форму либо механически разрушают, либо отделяют от металла отдельными элементами (если это возможно).

Далее, полученные металлические фрагменты монтируют, соединяя их друг с другом, завершая создание гальванопластической скульптуры.

Для соединения отдельных фрагментов можно использовать серебряные, медные, латунные и оловянные припои, а также точечную и сплошную сварку.

По окончании монтажа проводится ручная доводка и декоративная заделка сварных или паяных швов соответствующими припоями по линии шеи и примыкания конечностей к туловищу.

И, в заключение, поверхность металлической скульптуры пассивируют для придания более высоких антикоррозионных свойств и желаемого оттенка.

## **6.6. Экспериментальная часть**

### ***Описание экспериментальной установки***

Эксперименты проводятся на лабораторной установке, состоящей из:

а) прямоугольной ванны из стекла объемом 1,8 л с прозрачными стенками, дающими возможность наблюдения за ходом процесса затяжки. Ванна имеет катодную штангу с тремя зажимами типа «крокодил» и анодную штангу с медным анодом в чехле из хлориновой ткани;

б) выпрямителя;

в) амперметра.

Ванна заполнена сернокислым электролитом меднения вышеприведенного состава.

В качестве материалов моделей предлагаются восковая композиция и листовая алюминий.

### ***Цель работы и задание***

Цель лабораторной работы состоит в получении навыков изготовления моделей из восковой композиции и алюминия, изучении процесса затяжки моделей и сравнения скорости затяжки на разных материалах, а также получения медных гальванокopий на изготовленных моделях.

В качестве возможных вариантов заданий может быть предложено исследование влияния плотности тока или типа модельного материала на скорость затяжки модели и толщину и качество полученной гальванокopии.

### ***Изготовление моделей из восковой композиции***

Модель из восковой композиции может быть изготовлена двумя способами:

1. Из заготовки размером приблизительно  $25 \cdot 60 \cdot 6$  мм скальпелем вырезается объемная фигура, барельеф, геометрическое тело и т. п. На из-

готовленной модели не должно быть острых кромок, заусенцев, узких глубоких впадин. Затем модель графитируется мягкой кисточкой до появления ровного металлического блеска (обычно на это требуется 15–20 мин).

2. Предварительно заготовку из восковой композиции графитируют. Затем готовое рельефное изделие, копию которого хотят получить, (рельефный значок, медаль, монета и др.) нагревают и вдавливают в графитированную поверхность заготовки. Предварительное графитирование проводится для облегчения отделения изделия от заготовки. Далее оттиск вновь тщательно графитируется мягкой кисточкой до появления ровного металлического блеска.

Подготовленная модель закрепляется в одном из зажимов катодной штанги. Затем из одножильной медной проволоки делается токоподвод следующим образом: Зачищенная от изоляции медная проволока одним концом закрепляется на стержне зажима (выше уровня электролита), а другим концом аккуратно прижимается к модели. Прижим осуществляется за счёт упругости проволоки. Место контакта **ОБЯЗАТЕЛЬНО** должно быть ниже уровня электролита. Такой способ прост, но не обеспечивает надёжного гарантированного контакта, т. к. контакт осуществляется только в одной точке.

Существует другой способ, позволяющий осуществить контакт токоподвода с графитом не в одной точке, а по всему периметру изделия. Сущность второго способа заключается в следующем: После изготовления восковой модели на её основание (нерабочую часть) плотно надевается металлическое проволочное кольцо (можно методом скрутки) с выводом конца проволоки для крепления к катодной штанге. Затем модель вместе с кольцом графитируется. При таком способе токоподвод осуществляется не от одной точки, а от всего периметра кольца, что в десятки раз более эффективно.



В некоторых случаях роль токоподвода выполняют закладные металлические элементы будущего изделия, например, штуцер.

### ***Изготовление моделей из алюминия***

Модель из алюминия изготавливается из тонкой алюминиевой фольги размером  $25 \cdot 60$  мм. С помощью любого не очень острого предмета, например шариковой авторучки, на алюминии выдавливается произвольный (по желанию студента) рельеф. После этого тыльная сторона изолируется лаком. После просушки лака модель готова и остается только закрепить её в зажиме катодной штанги.

### ***Проведение эксперимента***

Проведение эксперимента складывается из трех этапов: затяжки моделей, осаждения гальванокopий и снятия гальванокopий с моделей.

Затяжка моделей производится при плотности тока  $0,3\text{--}1,0$  А/дм<sup>2</sup> до получения сплошного слоя меди. При этом необходимо следить за процессом затяжки визуально через прозрачные стенки ванны либо время от времени вынимать модель из раствора вместе с катодной штангой. В случае непокрытия отдельных мест целесообразно осторожно перенести место контакта токоподвода на непокрытое место. Время затяжки составляет  $0,5\text{--}1,5$  часа.

В процессе затяжки по мере покрытия модели плотность тока нужно постепенно увеличивать от  $0,3$  до  $1,0$  А/дм<sup>2</sup>.

После окончания затяжки можно увеличивать катодную плотность тока (желательно также постепенно) до  $2,5$  А/дм<sup>2</sup> и продолжить процесс наращивания гальванокopии, который должен продолжаться столько времени, сколько необходимо для получения слоя меди толщиной не менее  $0,1$  мм. Это время необходимо рассчитать по закону Фарадея.

После нанесения слоя меди необходимой толщины электролиз прекращают, модели с полученными гальванокопиями тщательно промываются проточной водой и подсушиваются фильтровальной бумагой или иным способом.

В случае осаждения очень толстых слоёв меди, во избежание роста дендритов, рекомендуется периодически извлекать модель из ванны и механически удалять образующиеся шишки и наросты.

По окончании электролиза производится отделение гальванокопий от моделей:

а) с восковой модели – выплавлением в горячей воде или механическим отделением;

б) с алюминиевой модели – обрезкой по контуру и снятием с обеих сторон полученных двух гальванокопий;

Полученные копии представляются преподавателю или прикладываются к отчету.

## 7. ФОСФАТИРОВАНИЕ

Фосфатные покрытия являются одним из видов конверсионных покрытий, т. е. покрытий, получаемых в результате взаимодействия металла с рабочим раствором. Они представляют собой кристаллическую плёнку труднорастворимых в воде фосфорнокислых солей железа, цинка, никеля, марганца. В зависимости от целевого назначения фосфатирование проводится различными способами в растворах различного состава. В результате получают плёнки необходимой толщины (от 1 до 100 мкм) и пористости.

Благодаря мелкокристаллической структуре, достаточно хорошему сцеплению с металлической основой и пористости фосфатные плёнки, нанесённые на поверхность металла, существенно повышают адгезию лакокрасочных покрытий и увеличивают стойкость окрашенных изделий против коррозии в жёстких климатических условиях. Поэтому фосфатные покрытия являются отличным грунтом под лакокрасочные покрытия. Нанесение фосфатных плёнок как грунта под лакокрасочные покрытия осуществляется практически на все металлические изделия, подлежащие окраске, включая кузова легковых и грузовых автомобилей, железнодорожные вагоны и т. д.

Фосфатные покрытия обладают высоким электрическим сопротивлением. Это качество фосфатных плёнок используется для покрытия электротехнической листовой стали, применяемой для изготовления пластин трансформаторов, роторов и статоров электродвигателей.

Фосфатные покрытия, пропитанные маслом или хозяйственным мылом, обладают хорошими антифрикционными свойствами и часто применяются для улучшения притирки двух сопряжённых деталей и снижения вероятности задиров на поверхности зубьев шестерён в процессе их проработки. Это же свойство намыленных фосфатных плёнок используется при волочении проволоки, протяжке труб и в современных технологиях изготовления изделий методом глубокого холодного выдавливания.

Фосфатные покрытия, пропитанные маслом, применяются для защиты от коррозии. Защитная способность фосфатных покрытий выше, чем оксидных плёнок, получаемых при щелочном оксидировании стали.

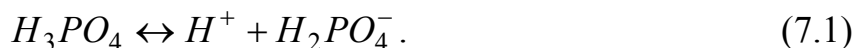
Фосфатные покрытия не смачиваются расплавленными металлами, и это свойство используется в технологиях металлургического производства.

Иногда с целью повышения коррозионной стойкости фосфатируют цинковые покрытия.

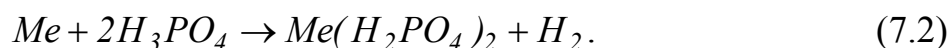
### 7.1. Механизм образования фосфатных плёнок

Процесс фосфатирования основан на способности фосфорной кислоты образовывать одно-, двух- и трёхзамещённые фосфаты, обладающие различной растворимостью.

Химическая формула фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ . Фосфорная кислота легко диссоциирует по реакции:



Константа диссоциации этой реакции  $K \approx 10^{-2}$ . Процесс диссоциации проходит экзотермически. Поэтому фосфорная кислота на холоде взаимодействует с большинством металлов и их оксидов, образуя однозамещённые фосфаты.



Однозамещённые фосфаты большинства металлов хорошо растворимы в воде.

Значительно труднее проходит следующая ступень диссоциации:



Константа диссоциации этой реакции  $K \approx 10^{-7}$ . Процесс диссоциации

проходит эндотермически. Поэтому взаимодействие металла с кислой однозамещённой солью проходит только при нагревании.

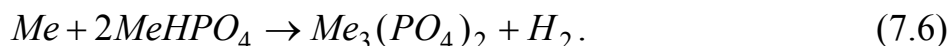


В результате этой реакции образуется малорастворимая слабокислая соль  $Me(H_2PO_4)_2$  – двухзамещённый фосфат.

Ещё более трудно проходит третья ступень диссоциации:



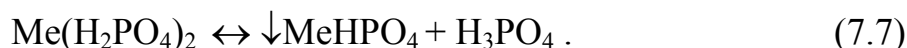
Процесс диссоциации проходит также эндотермически. Константа диссоциации этой реакции  $K \approx 10^{-13}$ . Поэтому для взаимодействия металла со слабокислой двухзамещённой солью требуется ещё более высокая температура.

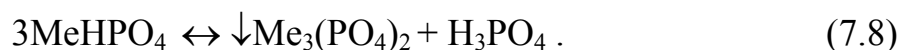


В результате этой реакции образуется нейтральная нерастворимая соль  $Me_3(PO_4)_2$  – трёхзамещённый фосфат. **Нерастворимые трёхзамещённые фосфаты являются основой фосфатных плёнок.**

Основным компонентом раствора фосфатирования является смесь однозамещённых (первичных) фосфатов цинка, марганца, железа и никеля. Обозначим их общей формулой:  $Me(H_2PO_4)_2$ . Необходимо отметить, что в зависимости от назначения фосфатных плёнок в растворе могут присутствовать только некоторые из этих солей.

После растворения и нагрева раствора однозамещённые фосфаты последовательно гидролизуются по схемам:





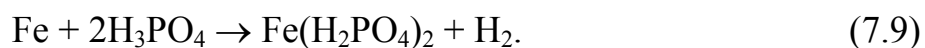
Таким образом, в соответствии с гидролизным равновесием реакций 7.7 и 7.8 в растворе образуется некоторое количество фосфорной кислоты. Как видно из уравнений, в результате этих реакций расходуется основной компонент раствора – однозамещённый фосфат, а в объёме образуется шлам в виде двух и трёхзамещённых фосфатов. И то и другое нежелательно. Поэтому при приготовлении раствора для предупреждения шламообразования однозамещённые соли растворяют в воде, подкисленной фосфорной кислотой, с таким расчётом, чтобы концентрация фосфорной кислоты была чуть выше, чем это соответствует равновесию реакции 7.7. В этом случае при растворении однозамещённых фосфатов шламообразование в растворе не происходит.

В приготовленный таким образом горячий равновесный раствор погружают стальные изделия.

Далее все процессы преимущественно должны проходить не в объёме раствора, а только на поверхности детали.

В готовом растворе имеется как свободная фосфорная кислота, так и связанная кислота в виде кислых одно- и двухзамещённых фосфатов.

**Первый этап.** На первом этапе свободная фосфорная кислота взаимодействует с поверхностью стальной детали.



В результате этой реакции *свободная* кислота в *приповерхностном слое* расходуется, и образуется кислая растворимая соль – однозамещённый фосфат железа.

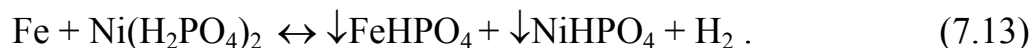
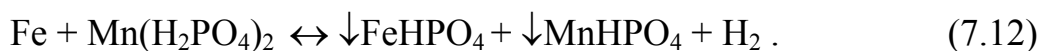
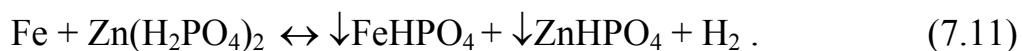
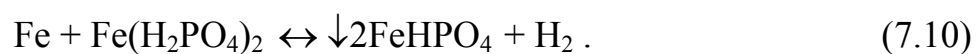
Таким образом, в конце первого этапа у *поверхности детали* свободная фосфорная кислота отсутствует, а остаётся смесь растворимых кислых

солей – однозамещённого фосфата железа  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , образующегося по реакции 7.9, и однозамещённых фосфатов цинка, марганца и никеля  $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , находящихся в исходном растворе (если ионы этих металлов присутствовали в исходном растворе).

**Второй этап.** На втором этапе процесс идёт параллельно по двум направлениям.

1) Вследствие снижения кислотности по реакции 7.9 в приповерхностном слое кислые однозамещённые фосфаты гидролизуются по реакции 7.7 с образованием слабокислых малорастворимых двухзамещённых фосфатов.

2) Кислые однозамещённые фосфаты взаимодействуют с поверхностью стальной детали с образованием слабокислых малорастворимых двухзамещённых фосфатов.

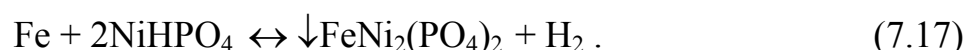
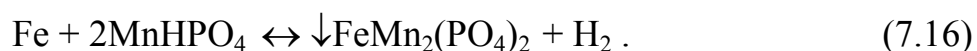
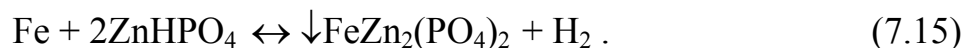
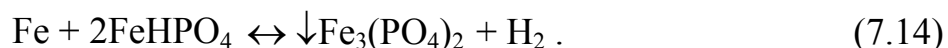


Реакции (7.7 и 7.9–7.13) проходят практически в один акт, поэтому выделяющийся на поверхности металла осадок смеси нерастворимых фосфатов образует с ним прочную кристаллохимическую связь.

**Третий этап.** Вследствие ещё большего понижения кислотности у поверхности фосфатируемой детали вследствие прохождения второго этапа происходит дальнейший гидролиз двухзамещённых солей по реакции 7.8.

Кроме того, слабокислые двухзамещённые соли взаимодействуют с поверхностью стальной детали с образованием нейтральных нераствори-

мых трёхзамещённых фосфатов.



Таким образом, на поверхности формируется плёнка, состоящая из смеси нерастворимых трёхзамещённых фосфатов.

Необходимо отметить, что в процессе фосфатирования фосфорная кислота, находящаяся в объёме раствора, диффундирует через поры к поверхности металла и этапы (1, 2, 3) повторяются, но по мере наращивания плёнки скорость диффузии свободной кислоты в поры замедляется и, соответственно, замедляется рост плёнки. Чем выше пористость формирующейся плёнки, тем доступ фосфорной кислоты из объёма происходит более длительное время, и в результате фосфатная плёнка получается более толстой.

Каждая молекула трёхзамещённого фосфата содержит в своём составе четыре молекулы воды с общей формулой  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

В целом, процесс образования фосфатного покрытия на самом деле значительно сложнее, чем это может показаться из приведённых уравнений. Его следует рассматривать как результат одновременно протекающих электрохимических, химических, кристаллохимических и физических процессов, протекающих в гетерогенной фазе.

Качество и толщина фосфатной плёнки зависят от общей и свободной кислотности раствора, состава раствора, температуры, режимов процесса, а также от способа подготовки поверхности детали.



### ***7.1.1. Влияние состава раствора и режимов фосфатирования***

#### **Влияние кислотности**

Как видно из теории процесса, формирование фосфатной плёнки происходит за счёт взаимодействия металла со свободной фосфорной кислотой и её кислыми солями.

В объёме раствора кислотность должна быть такой, чтобы гидролиз однозамещённых солей был невозможен. У поверхности же наоборот – кислотность должна такой, чтобы гидролиз проходил достаточно легко. Учитывая, что толщина плёнки не так уж велика, обеспечить такое соотношение кислотности в объёме и в поверхностном слое, казалось бы, не так просто, но на практике требуемая кислотность автоматически стабилизируется благодаря равновесию реакции 7.7 и 7.8. Для обеспечения нормального хода процесса кислотность в объёме раствора должна быть на грани гидролиза, т. е. чуть кислее, чем кислотность, соответствующая равновесию вышеуказанным реакциям и поддерживаться в очень узком интервале. Для обеспечения равновесия реакций 7.7 и 7.8 желательно, чтобы на стенках ванны имелось некоторое количество фосфатного слоя, состоящего из двух- и трёхзамещённых фосфатов.

Традиционно кислотность раствора фосфатирования измеряется не в единицах pH, а в «точках». Различают свободную и общую кислотность.

Свободная кислотность обусловлена присутствием свободной фосфорной кислоты. Свободная кислотность определяется путём титрования 10 мл раствора фосфатирования 0,1 Н раствором NaOH с метилоранжем. Количество миллилитров 0,1Н раствора NaOH, пошедшего на титрование 10 мл исследуемого раствора, определяет свободную кислотность и выражается в точках.

Общая кислотность обусловлена не только свободной кислотой, но и кислыми – одно и двухзамещёнными солями фосфорной кислоты. Общую кислотность определяют также как и свободную, но титруют не с метилоранжем, а с фенолфталеином. Количество миллилитров 0,1 Н раствора NaOH, пошедшего на титрование с фенолфталеином 10 мл исследуемого раствора, определяет общую кислотность и выражается также в точках.

Свободная кислотность, как правило, не превышает пяти точек и находится в диапазоне  $0,5 \div 5,0$  точек, а общая кислотность находится в диапазоне  $10 \div 25$  точек.

Значение свободной кислотности связано с температурой. Эта связь определяется гидролизным равновесием (7.7 и 7.8). Так как с увеличением температуры гидролизное равновесие сдвигается вправо, то более высокой кислотности должна соответствовать более высокая температура.

Изменяя кислотность, можно регулировать скорость процесса и качество фосфатных плёнок.

Завышение концентрации фосфорной кислоты в объёме раствора приводит к тому, что рН гидролиза однозамещённых фосфатов не достигается и фосфатная плёнка вообще не образуется. Избыток фосфорной кислоты сдвигает равновесие реакции (7.7 и 7.8) влево, и в результате происходит растворение слоя шлама на стенках ванны. Растворение шлама происходит до тех пор, пока равновесие не восстановится. Необходимо отметить, что растворение шлама в небольшом избытке кислоты происходит очень медленно, и поэтому надеяться, что этот процесс быстро восстановит кислотность не стоит. Повышенную кислотность лучше ликвидировать, вводя небольшие количества углекислых солей цинка или марганца.

Занижение концентрации фосфорной кислоты приведёт к сдвигу равновесия реакций 7.7 и 7.8 вправо, и в результате *в объёме раствора, а чаще на стенках и дне ванны*, выпадает шлам до тех пор, пока кислота, образующаяся вследствие гидролиза, не восстановит равновесие.

В результате шламообразования снижается концентрация основных компонентов раствора, а змеевики, дно и стенки ванны покрываются толстым слоем прочно сцепляющегося с их поверхностью фосфатного шлама. Наиболее толстый слой шлама образуется на поверхности змеевиков. Это связано с тем, что процесс гидролиза одно- и двухзамещённых фосфатов экзотермический, и поэтому на горячих змеевиках шламообразование проходит наиболее интенсивно.

Образование на поверхности змеевиков толстого фосфатного слоя резко снижает теплопередачу, что приводит к необходимости частого слива раствора фосфатирования с целью чистки ванны путём скалывания шлама с помощью молотка и зубила. Снятие шлама можно проводить в фосфорной кислоте, но эта процедура длительная и требует большого количества кислоты и также связана с перекачкой раствора.

Увеличение кислотности осуществляют путём введения дополнительных количеств фосфорной кислоты.

Таким образом, поддержание кислотности раствора в заданном диапазоне позволяет не только обеспечить прохождение нужных реакций в нужном направлении, но и снизить шламообразование.

### Влияние ускорителей

С коррозионной точки зрения химические реакции взаимодействия металла с фосфорной кислотой и её кислыми солями есть не что иное, как коррозия металла с водородной деполяризацией реакции (7.10–7.13 и 7.14–7.17). В силу того, что фосфорная кислота довольно слабая, скорость взаимодействия металла с кислотой относительно невысока. Кроме того, в результате этой реакции на поверхности металла выделяется водород, что очень опасно для высокопрочных и пружинных сталей (пружинные стали очень часто подлежат фосфатированию). Для того чтобы ускорить процесс

фосфатирования и исключить вероятность выделения водорода, в состав раствора вводят другие окислители, как правило – нитраты.

Ускоряющее действие нитратов легко объясняется с помощью коррозионной диаграммы с двумя окислителями. В качестве первого окислителя выступают обычно ионы водорода, а в качестве второго – растворённый в воде кислород или другие окислители, в частности нитраты.

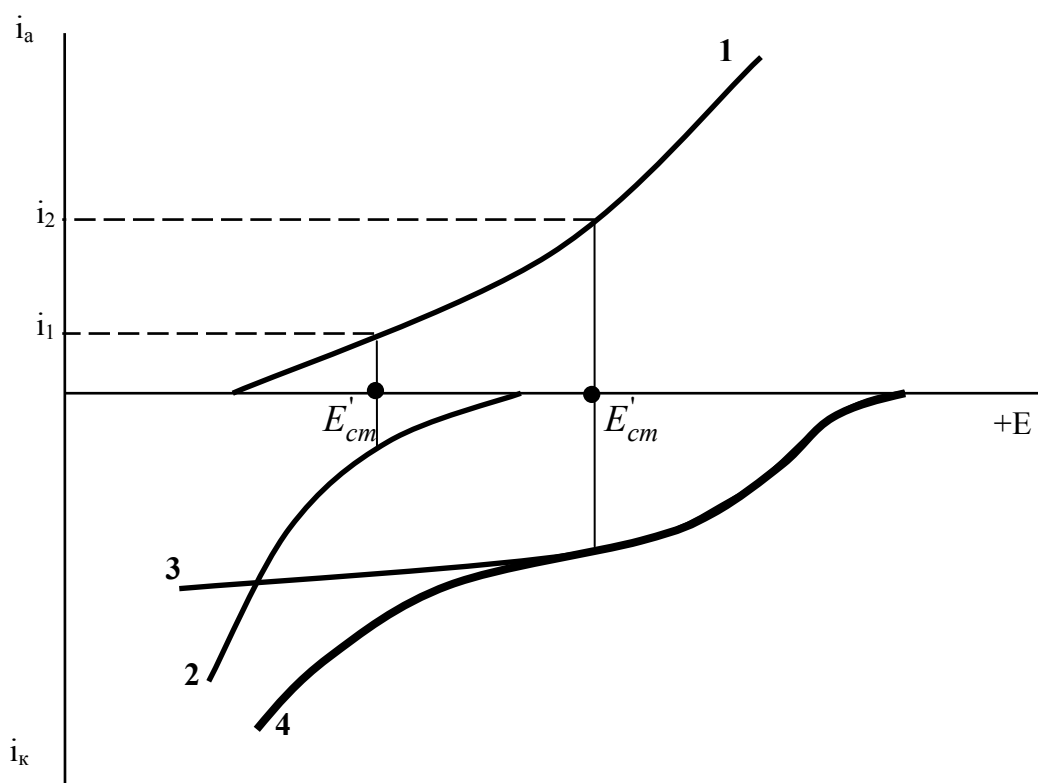


Рис. 7.1. Коррозионная диаграмма коррозии железа в среде с двумя окислителями.

1 – анодная кривая окисления железа; 2 – восстановление  $H^+$ ;  
3 – восстановление  $NO_3^-$ ; 4 – суммарная кривая восстановления  $H^+$  и  $NO_3^-$ ;  $i_1$  – скорость окисления железа без ускорителя;  
 $i_2$  – скорость окисления железа в присутствии ускорителя

Из диаграммы (рис. 7.1) видно, что в отсутствии второго окислителя стационарный потенциал коррозии ( $E'_{cm}$ ) значительно отрицательнее равновесного потенциала водорода. При этом скорость ионизации железа не-

лика, а процесс сопровождается выделением водорода, что неизбежно приведёт к наводороживанию стали.

Введение второго окислителя приводит к сдвигу стационарного потенциала коррозии ( $E_{cm}''$ ) в положительную сторону. В результате потенциал восстановления водорода не достигается, а скорость ионизации железа (а следовательно, и скорость фосфатирования) существенно увеличивается.

Увеличение скорости процесса фосфатирования приводит к укрупнению зёрен фосфатного покрытия, что приводит к повышению пористости и к снижению защитных свойств фосфатных плёнок. По этой причине ускорители преимущественно используются в тех случаях, когда желательно формирование именно пористой фосфатной плёнки, например, если фосфатная плёнка будет служить как грунт под окраску. Кроме того, ускорители целесообразно применять для фосфатирования тонкостенных изделий из высокопрочных сталей, так как в присутствии окислителей на поверхности деталей водород не выделяется и, соответственно, не происходит водородного охрупчивания.

Введение в качестве ускорителя нитрата цинка ускоряет процесс настолько, что позволяет снизить температуру процесса до 20÷30 °С.

#### Влияние состава раствора

Как уже было показано выше, в состав раствора фосфатирования входят однозамещённые фосфаты цинка, марганца, железа и никеля. Наиболее старый, классический состав раствора фосфатирования готовится на основе концентрата, состоящего из смеси однозамещённых фосфатов марганца и железа – так называемый препарат «Мажеф» (расшифровывается – марганец, железо, фосфор). Обычно концентрация препарата составляет 28÷35 г/л.

Использование растворов меньшей концентрации приводит к образованию относительно крупнокристаллических плёнок, характеризующихся низкими защитными свойствами. Причина формирования крупнокри-

сталлических покрытий, по-видимому, заключается в том, что при низкой концентрации раствора количество центров кристаллизации невелико, что и приводит к росту крупных разрозненных кристаллов.

При желании получить плотные мелкокристаллические осадки с хорошими антикоррозионными свойствами необходимо применять более концентрированные растворы (до 100÷200 г/л препарата «Мажеф»).

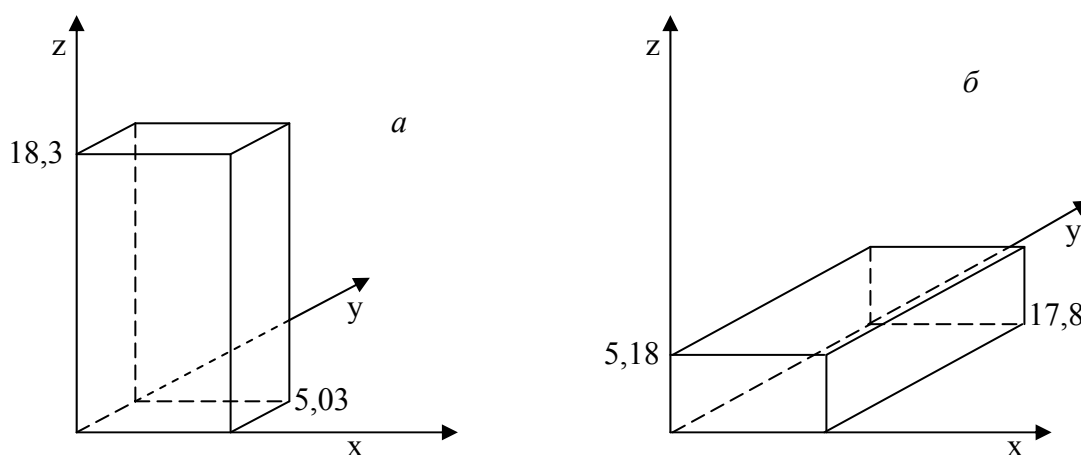
В растворах препарата «Мажеф» хорошо фосфатируются детали из низкоуглеродистой стали, чугуна, конструкционной, углеродистой, мало- и среднеуглеродистой сталей. Тонкостенные детали, а также детали из высокопрочных и пружинных сталей из-за опасности наводороживания в таких растворах обрабатывать не рекомендуется.

С целью ускорения процесса фосфатирования в состав раствора вводят соли цинка (однозамещённый фосфат цинка или азотнокислый цинк). В присутствии солей цинка скорость фосфатирования существенно повышается.

Фосфатирующие концентраты, содержащие соли цинка, выпускаются в виде различных составов, например, КФ-1÷КФ-17. В зависимости от состава раствора, концентраций компонентов, свободной и общей кислотности различные концентраты предусмотрены для различных целей.

*Адгезионные фосфатные покрытия под нанесение жидких лакокрасочных покрытий.* растворы на основе КФ-1 и КФ-3 характеризуются высоким содержанием цинка. В этих растворах фосфатные слои формируются в виде вертикально ориентированных кристаллов гопейта –  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Эти растворы преимущественно используются в качестве адгезионного грунта под окраску.

Процесс фосфатирования в растворах с низким содержанием цинка и модифицированных ионами никеля (КФ-12 и КФ-14) позволяет формировать на холоднокатаной стали фосфатные слои с преимущественным содержанием фосфотиллита  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .



*Рис. 7.2. Пространственная решётка кристаллов фосфата:  
 а – гопеита; б – фосфофиллита*

Схема кристаллической решётки вышеуказанных фосфатов представлена на рис. 7.2.

Формирование фосфатной плёнки в виде фосфофиллита имеет большое значение, так как кристаллы фосфофиллита расположены параллельно поверхности металла, тогда как кристаллы гопеита – перпендикулярно. Горизонтально ориентированные кристаллы более прочно сцеплены с основой и обеспечивают большую адгезию лакокрасочного покрытия. Кроме того, горизонтально ориентированные кристаллы в меньшей степени расшатываются в процессах притирки и волочения фосфатированной стали.

Если вспомнить механизм формирования фосфатной плёнки, то нетрудно представить, что при фосфатировании стальной поверхности в растворах, не содержащих фосфатов железа, в слое, прилегающем к металлу, доля фосфофиллита должна быть достаточно велика, так как в формировании плёнки там участвуют фосфаты железа, образующиеся по реакции (7.9–7.17).

При фосфатировании оцинкованной стали, используемой в настоящее время для изготовления кузовов легковых автомобилей, покрытие формируется только в виде гопеита.

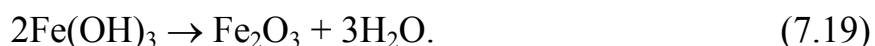
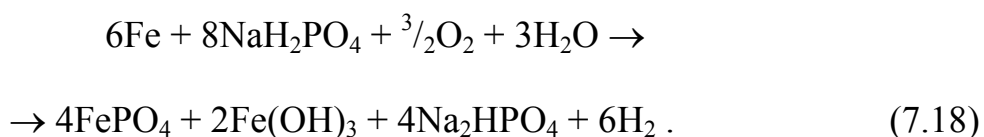
Для обработки кузовов с применением оцинкованных сталей АО «НИИ ЛКП «Виктория» (г. Хотьково Московской области) совместно с лабораторией окраски УЛИР АВТОВАЗа разработало комплекс принципиально новых фосфатирующих составов: КФ-15 для распыления, КФ-16 и КФ-17 для обработки погружением.

Фосфатирующие составы КФ-15, КФ-16 и КФ-17 относятся к разряду так называемых «трикатионных» систем. В их рецептуру наряду с двумя солеобразующими катионами Zn и Ni, как это было в КФ-12, введён третий катион Mn (возврат к «Мажеф»). Из комплексного фосфатирующего раствора получается фосфат с повышенной коррозионной стойкостью  $Zn_2(Mn, Ni, Fe)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Введение в раствор ионов марганца и никеля увеличивает прочность сцепления и коррозионную стойкость.

*Аморфные грунты под порошковое окрашивание.* Для создания грунта под порошковые лакокрасочные покрытия разработаны специальные аморфные фосфатные покрытия (КФА-8, КФА-9, КФА-10, КФА-С).

Растворы для аморфного фосфатирования содержат только дигидрофосфаты щелочных металлов, например,  $(NaH_2PO_4)$ . Все фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы и между ними нет гидролизного равновесия.

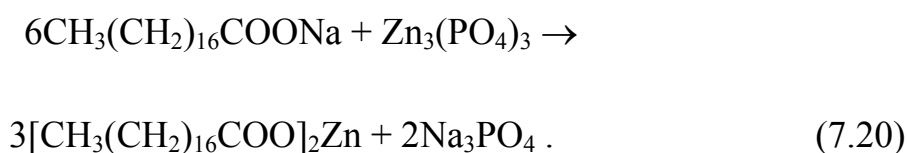
По сравнению с обычным фосфатированием аморфные плёнки получаются более тонкие. Их кристаллическая структура выражена очень слабо, поэтому их называют аморфными. Общее уравнение реакции фосфатирования в растворе фосфата щелочного металла при наличии кислорода воздуха выглядит следующим образом:





Все нерастворимые продукты участвуют в создании плёнки, поэтому растворы работают практически без шламообразования.

*Экструзионные фосфатные покрытия.* Во всех областях холодной обработки металлов давлением чаще всего применяются методы, основанные на использовании цинкфосфатных растворов (КФЭ-1, КФЭ-3, КФЭ-7). Оптимально сформированное экструзионное покрытие состоит, в основном, из гопеита, который после пропитки в растворе мыла вступает в химическую реакцию с натриевым мылом, образуя стеарат цинка – цинковое мыло.



Цинковое мыло является прекрасным смазывающим средством, выдерживающим высокие контактные давления между трущимися поверхностями.

*Противозадирные, противоизносные фосфатные покрытия.* В качестве антифрикционных противозадирных фосфатных слоёв обычно применяются покрытия, сформированные в марганецфосфатных растворах. Такие слои имеют ячеистую структуру и способны очень хорошо адсорбировать и удерживать различные масла и твёрдые смазки, например, графит.

Для противозадирного и противоизносного фосфатирования предназначены составы КПФ-1, КПФ-2М, КПФ-3.

#### Влияние температуры

В зависимости от состава раствора температура процесса фосфатирования может быть различной.

При фосфатировании в отсутствие окислителей температура процесса обычно близка к температуре кипения и составляет 95÷97 °С. Использо-

вание высоких температур объясняется низкой скоростью процесса при температурах раствора ниже 90 °С. Увеличение температуры выше 97 °С также нежелательно, так как это может привести к вскипанию раствора и поднятию шлама со дна ванны.

Как было показано выше, введение дополнительных окислителей позволяет не только снизить температуру ванны, но и увеличить скорость процесса.

Существуют процессы, которые называются ускоренным и холодным фосфатированием. Растворы холодного фосфатирования применяют главным образом при струйном фосфатировании крупногабаритных изделий, так как использование горячих растворов при струйном фосфатировании приводит к очень сильному парообразованию.

#### Влияние способа предварительной подготовки поверхности изделия

Способ подготовки поверхности оказывает существенное влияние на структуру фосфатного слоя. Благоприятное действие для создания мелкозернистой структуры оказывают все способы, которые создают или благоприятствуют созданию большого числа активных центров кристаллизации.

Кислотное травление приводит к формированию крупнозернистых пористых, плохо сцеплённых с основой осадков. Дело в том, что в процессе травления проявляются зёрна металла. На рёбрах зёрен поверхностная энергия значительно выше, чем на гранях, поэтому образование зародышей кристаллов фосфатного слоя происходит преимущественно только на рёбрах. Редко расположенные зародыши к моменту их срастания успевают вырасти до очень больших размеров. В результате фосфатная плёнка получается крупнокристаллической и рыхлой. В том случае, когда при подготовке поверхности без кислотного травления обойтись невозможно (например, фосфатирование тонкостенных изделий сложной конфигурации), после кислотного травления проводят операцию пассивации или, как её ещё называют, нитритную обработку.

При погружении протравленной детали в раствор нитрита или нитрата натрия участки с наибольшей поверхностной энергией пассивируются в первую очередь, поэтому поверхность изделия энергетически выравнивается и вероятность образования зародыша при последующем фосфатировании становится равной для всех участков поверхности. В результате зародыши образуются не только на ребрах зёрен металла, но и на всей поверхности детали и покрытие получается мелкокристаллическим и плотным.

Обработку проводят в растворе  $\text{NaNO}_2$  с концентрацией  $4\div 5$  г/л,  $\tau = 1\div 2$  мин,  $t^\circ \approx 50^\circ \text{C}$ . (На многих предприятиях нитритную обработку называют активацией, так как она приводит к образованию большего количества зародышей кристаллов, хотя по сути – это пассивация.)

Наилучшим способом подготовки поверхности перед фосфатированием считается дробеструйная обработка. При дробеструйной обработке происходит не только очистка поверхности металла, но и наклёп, в результате чего грани зёрен исчезают и энергетическое состояние металла становится наиболее однородным, а фосфатное покрытие мелкокристаллическим и плотным.

Сферическая дробь применяется для удаления тяжёлых загрязнений, например формовочной смеси. Металлическая дробь с острыми кромками – для обработки перед фосфатированием. За рубежом некоторые фирмы используют стеклянные шарики диаметром от  $140\div 270$  мкм.

Обработка абразивным инструментом также позволяет получать достаточно мелкокристаллические покрытия.

В последние годы за рубежом всё большую популярность приобретает очистка поверхности деталей с использованием пластмассовых частиц в качестве абразива. Для этой цели используют термореактивные поликонденсатные полимеры (полиуретаны, полиэферы).

*Обезжиривание.* Предпочтительно выбирают биоразложимые ПАВ с добавкой бактерицидов. Это позволяет увеличить срок службы ванн. Ре-

генерация растворов обезжиривания проводится путём ультрафильтрации. Для этой цели используются молекулярные сита из алюмосиликата натрия. Эти сита дают возможность выборочно отфильтровывать органические примеси.

В последнее время для образования большего количества зародышей кристаллов и получения более мелкокристаллической структуры фосфатного покрытия перед операцией фосфатирования проводят обработку стальных деталей в растворах активаторов (соли четырёхвалентного титана). Эти соли, обладая малой растворимостью, образуют на поверхности деталей дополнительные центры кристаллизации.

## **7.2. Структура и цвет фосфатных покрытий**

Цвет фосфатных плёнок колеблется от серого до тёмно-серого. Чем больше углерода в стали, тем темнее цвет.

Как было показано выше, структура фосфатных плёнок зависит от состава раствора и режимов проведения процесса. В мелкокристаллической структуре кристаллы почти не заметны даже при прямом солнечном освещении. Кристаллы в крупнокристаллической структуре видны при рассеянном свете как рельефно выступающие.

## **7.3. Толщина фосфатных плёнок**

В зависимости от состава раствора и условий фосфатирования толщина фосфатных плёнок может быть от 1 до 100 мкм. Как правило, чем мельче кристаллы, тем тоньше плёнка. Часто толщину фосфатной плёнки выражают не в микрометрах, а в массе на квадратный метр. Масса фосфатного слоя под лакокрасочное покрытие, как правило, не превышает  $5\div 8 \text{ г/м}^2$ .

Толщину фосфатного слоя определяют гравиметрическим методом. Для этого просушенную фосфатированную деталь взвешивают на анали-

тических весах, затем снимают фосфатную плёнку в растворе NaOH 200 г/л при температуре  $40 \div 50$  °С до полного удаления плёнки (в течение  $4 \div 5$  мин). Затем деталь сушат (желательно спиртом, чтобы не допустить окисления железа при сушке воздухом) и вновь взвешивают. По разнице массы образца до и после снятия покрытия рассчитывают массу фосфатного слоя на единицу поверхности ( $\text{г/м}^2$ ).

Определение массы фосфатного слоя по разнице массы детали до покрытия и после покрытия даёт большую погрешность, так как в процессе фосфатирования поверхностный слой стали растворяется и переходит в состав фосфатной плёнки.

В случае фосфатирования крупногабаритных изделий с целью определения толщины покрытия рядом с деталью завешивают образец-свидетель, который используется для определения толщины.

#### **7.4. Продолжительность фосфатирования**

В зависимости от назначения покрытия состава раствора и режимов процесса время фосфатирования составляет  $5 \div 60$  мин.

#### **7.5. Корректировка раствора ванн фосфатирования**

Из теории процесса следует, что при фосфатировании расходуются однозамещённые фосфаты и фосфорная кислота. Корректировка раствора ванн фосфатирования проводится путём введения дополнительных количеств фосфатирующего концентрата, который содержит не только однозамещённые соли, входящие в состав раствора, но и фосфорную кислоту, необходимую для корректировки кислотности.

## **7.6. Фосфатирование цветных и лёгких металлов**

Фосфатирование цветных и лёгких металлов в промышленности применяется значительно реже, чем стали. В связи с более широким использованием оцинкованной стали в автомобилестроении на автозаводах этот процесс внедрён достаточно широко.

Нередко фосфатно-оксидные покрытия применяют для защиты от коррозии алюминия и его деформируемых сплавов, особенно в том случае, если эти изделия идут под окраску.

Обработку проводят в растворах примерно такого же состава, как и для стали.

## **7.7. Электрохимическое фосфатирование**

Тенденцией развития процессов фосфатирования металлов специалисты называют электролитическое фосфатирование. Покрытия, полученные электрофосфатированием, обычно более пористы, чем полученные в таких же условиях, но без применения тока, что объясняется их небольшой толщиной. Однако защитные свойства таких покрытий выше, чем у других типов фосфатных покрытий. Фосфатирование можно проводить как на аноде, так и на катоде или на переменном токе. При фосфатировании активных металлов целесообразно применять фосфатирование на катоде или на переменном токе.

При катодном фосфатировании плотность тока составляет  $0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$ , анодом служит цинк. При фосфатировании на переменном токе детали завешиваются на обе штанги – это повышает производительность в два раза. Плотность переменного тока  $1 \text{ А/дм}^2$ , напряжение 12 В. Продолжительность обработки  $10 \div 15$  мин.

При электролитическом фосфатировании можно избежать операции обезжиривания, добавляя в фосфатирующий раствор ПАВ. В настоящее время разработаны и запатентованы ряд процессов и растворов для одновременного обезжиривания, травления и фосфатирования под действием электрического тока.

На практике процессы электролитического фосфатирования широкого применения пока ещё не нашли, так как требуют дополнительного оборудования и не позволяют получать толстые покрытия.

### **7.8. Снятие фосфатных плёнок**

Недоброкачественные фосфатные плёнки снимают обработкой деталей в 10 %-ном растворе соляной кислоты или в 20 %-ном растворе NaOH при температуре  $40 \div 50$  °C до полного удаления плёнки (в течение  $4 \div 5$  мин). Передержка в растворе соляной кислоты может привести к растравливанию поверхности стального изделия.

### **7.9. Заключительные операции**

*Антикоррозионные покрытия* с целью повышения защитных свойств промасливают или пассивируют в хромпике.

*Антифрикционные покрытия* с целью снижения коэффициента трения и облегчения приработки также промасливают.

*Экструзионные покрытия* с целью снижения износа сопла экструдера, улучшения скольжения и снижения вероятности налипания и задиров наполняют хозяйственным мылом.

### **7.10. Ванны фосфатирования**

Ванны фосфатирования, как правило, изготавливаются из простой низкоуглеродистой стали. Ванны фосфатирования футеруют редко, так как большинство дешёвых и доступных полимерных материалов не выдержи-

вают температуры близкие к 100 °С. Кроме того, со змеевиков и со стенок ванн периодически приходится удалять шлам металлическим инструментом, что не возможно при наличии пластиковой футеровки. Змеевики изготавливают из обычной низкоуглеродистой или нержавеющей стали. Как уже говорилось, змеевики обрастают шламом более быстро. Обрастание змеевиков шламом затрудняет теплопередачу.

В первые часы работы новой стальной ванны её стенки покрываются фосфатной плёнкой так же точно, как и детали, но по мере нарастания фосфатного слоя этот процесс прекращается. Перед началом эксплуатации новой ванны рекомендуется предварительно покрыть её стенки фосфатным слоем, и только после этого начинать покрывать детали. Дело в том, что рабочий раствор должен находиться в равновесии со шламом, что способствует поддержанию необходимой кислотности раствора.

С целью снижения потерь тепла стенки ванн с наружной стороны необходимо теплоизолировать.

Крупногабаритные изделия, предназначенные под окраску, фосфатируют конвейерным струйным методом в туннелях. При струйном фосфатировании используются растворы с добавкой ускорителей, что позволяет работать при более низких температурах. Использование высоких температур при струйном фосфатировании невозможно, так как при разбрызгивании горячих растворов происходит очень сильное парообразование. Кроме того, сопла форсунок быстро зашламливаются и требуют частой очистки. Использование пластиковых сопел также невозможно, так как они не выдерживают высоких температур. (Перспективны фторопластовые сопла.)

При струйном фосфатировании раствор, подаваемый на форсунки, во избежание засорения обязательно фильтруется. Наиболее часто применяются вертикальные рукавные фильтры, позволяющие удалять шлам с фильтрующей ткани путём стряхивания без остановки работы фильтра и занимающие очень мало места. Иногда используют горизонтальные ленточные фильтры, работающие без давления, но их установка требует



больше производственных площадей.

При фильтрации прокачка фосфатирующих растворов через слой шлама благоприятствует стабилизации кислотности благодаря реакции 7.7.

### **7.11. Утилизация шлама**

В процессе работы ванны фосфатирования количество шлама, удаляемого со стенок ванн и со змеевиков (или стряхиваемого с фильтров), довольно велико. Шлам, как и фосфатная плёнка, представляет собой смесь трёх- и двухзамещённых фосфатов и является ценным сырьём для производства фосфатирующих концентратов. Поэтому предприятиям рекомендуется отправлять шлам по взаимозачёту на заводы – изготовители фосфатирующих концентратов.

Регенерация шлама возможна и непосредственно на предприятии путём его растворения в фосфорной кислоте. Хотя эта операция очень простая, но её проведение всё-таки требует определённого оборудования (ёмкости, насосы, фильтры) и производственных площадей. Регенерация шлама своими силами целесообразна только при очень больших объёмах производства, когда количество ванн фосфатирования и, соответственно, количество шлама велико. В этом случае регенерация рентабельна, так как оборудование для регенерации не будет простаивать.

### **7.12. Экспериментальная часть**

**Цель работы:** ознакомление с особенностями технологического процесса нанесения фосфатных покрытий химическим способом; исследование влияния различных факторов на скорость формирования фосфатных покрытий.

### Методика проведения работы

В лабораторных условиях процесс проводят в стеклянной термостойкой посуде. Нагрев и поддержание производится либо с помощью глицериновой бани, либо обычным образом на электрической плитке. Составы растворов фосфатирования, которые могут быть использованы при выполнении лабораторной работы, приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Компоненты раствора и режимы	Концентрация				
	1	2	3	4	5
КФ-1, г/л	32–34				
КФ-14, г/л					16–50
КФ-14К, г/м <sup>2</sup> (для корректировки)					14–19
Экомет-Ф24, мл/л			22–25		
Chemeta F-11, мл/л				80–110	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , г/л		42–56			
Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , г/л		28–36			
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , г/л		9,5–15			
NaOH, г/л (вводится в виде 20%-ного раствора тонкой струйкой при перемешивании)	0,9–1,2		1,0–1,2	4,4–4,6	3,5–4,0
NaNO <sub>2</sub> , г/л (вводится в виде 10%-ного раствора непосредственно перед фосфатированием)	0,15–0,16		0,22–0,25	0,15–0,2	0,15–0,17
Массовая концентрация цинка, г/л	4,2–4,5		3,6–4,5		
Свободная кислотность, точки	1,4–1,5	12–16	1,4–1,5	1,4–1,9	
Общая кислотность, точки	17–19	60–80	16–20	20–25	18–25
pH				2,2–2,6	
Температура раствора, °С	45–50	85–95	45–55	40–60	50–55
Время обработки, мин		8–10	5–10	5–15	3–5

Рекомендуемая плотность загрузки составляет около 1 дм<sup>2</sup>/л. Стальные образцы с измеренной поверхностью подготавливаются в соответствии с заданием и завешиваются в ячейку на крючке из стальной проволоки либо погружаются с помощью пинцета на дно ванны.

По заданию преподавателя процесс покрытия может длиться от 5 до 20 мин. Контроль температуры необходимо проводить непрерывно и не допускать отклонение температуры от заданного значения выше  $\pm 3$  °С. По

окончании процесса образцы извлекаются из ванны, промываются, сушатся и подвергаются визуальному осмотру. Оценивается цвет фосфатной плёнки и величина зёрен фосфатного слоя. После осмотра фосфатная плёнка снимается в растворе хромового ангидрида с концентрацией 200 г/л в течение 2 мин или в растворе NaOH с концентрацией 200 г/л, при температуре  $40 \div 50$  °C в течение  $4 \div 5$  мин.

После снятия фосфатной плёнки образцы промываются, сушатся фильтровальной бумагой и затем в сушильном шкафу. По разнице масс образцов до и после снятия покрытия рассчитывается удельная масса покрытия ( $\text{г/м}^2$ ).

Травление стальных деталей проводится в растворах серной кислоты  $-50 \div 100$  г/л или соляной кислоты  $-10 \div 20$  %.

Активация проводится в растворе активатора АП-4 с концентрацией  $0,5 \div 1,5$  г/л.

### **Возможные варианты заданий**

#### **Исследование влияния температуры раствора на скорость формирования фосфатной плёнки**

По заданию преподавателя в одном из растворов проводят фосфатирование при различных температурах. Для каждого образца следует использовать свежую порцию раствора.

#### **Исследование влияния активации поверхности стали на величину зёрен фосфатного слоя**

Образцы покрывают в течение 15 мин в растворе заданного состава как без активации, так и с предварительной активацией в растворе активатора АП-4.

Величина зёрен фосфатного слоя оценивается визуально невооружённым глазом или с помощью микроскопа.

Исследование влияния нитритной обработки на величину зёрен фосфатного слоя

Образцы, предварительно протравленные в растворе серной или соляной кислоты, покрывают в течение 15 мин в растворе заданного состава без нитритной обработки и с нитритной обработкой. Нитритную обработку проводят в растворе  $\text{NaNO}_2$  с концентрацией  $4 \div 5$  г/л,  $\tau = 1 \div 2$  мин,  $t^\circ \approx 50^\circ\text{C}$ .

Величина зёрен фосфатного слоя оценивается визуально невооружённым глазом или с помощью микроскопа.

Исследование влияния ускорителей на скорость формирования фосфатной плёнки

Образцы покрывают в течение 15 мин в растворе заданного состава с различной концентрацией нитрата натрия.

## **8. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ**

При выполнении работы следует соблюдать общие правила работы в электрохимической лаборатории – обращение с агрессивными растворами, стеклянной посудой, электрическим постоянным и переменным током и электрическими приборами. При приготовлении растворов с серной кислотой необходимо серную кислоту тонкой струйкой при перемешивании вливать в воду. Во избежание выброса недопустимо вливать воду в концентрированную серную кислоту. Изменения в электрической схеме проводить только после отключения напряжения.

Собирать электрическую схему и производить в ней какие-либо изменения можно только при выключенном источнике тока (выпрямителе). Включение электрической схемы допускается только после её проверки лаборантом или преподавателем.

**ВНИМАНИЕ!** Привод вращения барабана осуществляется с помощью электродвигателя напряжением 220 В. При включении двигателя барабана прикасаться к барабану и ванне запрещается. Запрещается оставлять без присмотра вращающийся барабан. В случае остановки барабана немедленно отключить его от сети.

## 9. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Окулов, В. В. Цинкование. Техника и технология [Текст] : прил. к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности» / В. В. Окулов ; под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 2008. – 252 с.
2. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехника [Текст] / А. М. Ямпольский, Б. К. Ильин. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Машиностроение, 1981. – 270 с.
3. Ильин, В. Н. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание [Текст] / В. Н. Ильин. – 5-е изд. – Л. : Машиностроение, 1983. – 85 с.
4. Гибкие автоматизированные линии [Текст] : справочник / под ред. В. Л. Зубченко. – М. : Машиностроение, 1989. – 672 с.
5. Оборудование цехов электрохимических покрытий [Текст] : справочник / под ред. П. М. Вячеславова. – Л. : Машиностроение, 1987. – 309 с.
6. Левинзон, А. М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа [Текст] / А. М. Левинзон ; под ред. П. М. Вячеславова. – Л. : Машиностроение, 1983. – 96 с.
7. Инженерная гальванотехника в приборостроении [Текст] / под ред. А. М. Гинберга. – М. : Машиностроение, 1977. – 512 с.
8. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами [Текст] / Н. Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
9. Справочное руководство по гальванотехнике [Текст]. Ч. III / под ред. В. И. Лайнера. М. : Металлургия, 1972. – 423 с.
10. Гальванические покрытия в машиностроении [Текст] : справочник. В 2 т. Т. 2. / под ред. М. А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – 248 с.
11. Макарова, Н. А. Металлопокрытия в автомобилестроении [Текст] : справ. пособие / Н. А. Макарова, М. А. Лебедева, В. Н. Набокова. – М. : Машиностроение, 1977. – 293 с.

12. Вирбилис, С. Гальванотехника для мастеров [Текст] : справ. изд. / С. Вирбилис ; под ред. А. Ф. Иванова. – М. : Металлургия, 1990. – 208 с.
13. Лобанов, С. А. Практические советы гальванику [Текст] / С. А. Лобанов. – Л. : Машиностроение, 1983. – 248 с.
14. Лайнер, В. И. Защитные покрытия металлов [Текст] : учеб. пособие / В. И. Лайнер. – М. : Металлургия, 1974. – 559 с.
15. Дасоян, М. А. Технология электрохимических покрытий [Текст] : учебник для сред. спец. учеб. заведений / М. А. Дасоян, И. Я. Пальмская, Е. В. Сахарова – Л. : Машиностроение, 1989. – 391 с.
16. Мельников, П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении [Текст] / П. С. Мельников. – 2-е изд. , перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1991. – 384 с.
17. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию [Текст] / Е. Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение. 1988. – 224 с.
18. Прикладная электрохимия [Текст] / под ред. Н. Т. Кудрявцева. – М. : Химия, 1975. – 551 с.
19. Грилихес, С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов [Текст] / С. Я. Грилихес. – Л. : Машиностроение, 1985. – 96 с.
20. Грилихес, С. Я. Электрохимическое и химическое полирование [Текст] / С. Я. Грилихес. – Л. : Машиностроение, 1987. – 114 с.
21. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы [Текст] / Ю. Я. Лукомский [и др.] // Успехи химии. – 1991. – Т. 60., Вып. 5. – С. 1077–1103.
22. Вишенков, С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий [Текст] / С. А. Вишенков. – М. : Машиностроение, 1975. – 312 с.
23. Горбунова, К. М. Физико-химические основы процесса химического никелирования [Текст] / К. М. Горбунова, А. А. Никифорова. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 208 с.
24. Нечаева, Н. Е. Химические и электрохимические покрытия для

новой техники [Текст] / Н. Е. Нечаева, И. И. Ставницер. – Киев : Знание, 1984. – 16 с.

25. Никандрова, Л. И. Химические способы получения металлических покрытий [Текст] / Л. И. Никандрова. – Л. : Машиностроение, 1971. – 104 с.

26. Хоперия, Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов [Текст] / Т. Н. Хоперия. – М. : Metallurgia, 1982. – 144 с.

27. Шелкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс [Текст] / М. Шелкаускас, А. Вашкялис. – Л. : Химия, 1985. – 3-е изд., перераб. – 168 с.

28. Нанесение металлических покрытий с помощью борсодержащих восстановителей [Текст] / К. М. Горбунова [и др.] // Итоги науки. Электрохимия. Т. 5. – М. : ВИНТИ, 1970. – С. 112–165.

29. Горбунова, К. М. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования [Текст] / К. М. Горбунова, А. А. Никифорова. – М. : Наука, 1974. – 219 с.

30. Садаков, Г. А. Гальванопластика [Текст] / Г. А. Садаков. – М. : Машиностроение, 1987. – 288 с.

31. Вячеславов, П. М. Электролитическое формование [Текст] / П. М. Вячеславов, Г. А. Волянюк. – Л. : Машиностроение, 1979. – 198 с.

32. Григорян, Н. С. Фосфатирование [Текст] : учеб. пособие / Н. С. Григорян, Е. Ф. Акимова, Т. А. Ваграмян. – М. : Глобус, 2008. – 144 с.

33. ГОСТ 9.402-2004. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию [Электронный ресурс] : введ. 01.01.2006. – М.: Стандартинформ, 2006. – Доступ из нормативно-правовой системы «Техэксперт».

34. Грилихес, С. Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика [Текст] : учебник / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. – Л. : Химия, 1990. – 288с.

35. Грилихес, С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов [Текст] / С. Я. Грилихес ; под ред. П. М. Вячеславова. – Л. : Машиностроение, 1985. – 96 с.



Учебное издание

Мамаев Владимир Иванович

# **Функциональная гальванотехника**

Учебное пособие

Подписано в печать 18.06.2013. Печать цифровая. Бумага для офисной техники.  
Усл. печ. л. 12,19. Тираж 53. Заказ № 1668.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Вятский государственный университет».

610000, г. Киров, ул. Московская, 36, тел.: (8332) 64-23-56, <http://vyatsu.ru>