

УДК 621.357.77

**МОДИФІКАЦІЯ КИСЛОТНИХ РОЗЧИНІВ ХІМІЧНОГО НІКЕЛЮВАННЯ
АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ****Рульова А. В., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Порівняти склад розчинів хімічного нікелювання, дати їх загальну характеристику, узагальнити переваги та недоліки. Дослідити залежність якості утворених покриттів від складу розчинів для хімічного нікелювання, обрати оптимальний розчин для хімічного нікелювання алюмінію та його сплавів.

Методика. Порівняльний аналіз літературних даних за складом, характеристиками утворених покриттів, технологічними особливостями хімічного способу нанесення нікелю з кислотних розчинів різного складу.

Результати. Досліджувані кислотні розчини хімічного нікелювання алюмінію та його сплавів характеризуються вузьким робочим діапазоном значень рН і високими значеннями температури. Буферні сполуки дозволяють підтримувати склад розчину в необхідних межах. Застосування модифікованого кислотного розчину на основі нікель ацетату дозволяє працювати в більш низькому діапазоні температур, забезпечує хорошу швидкість процесу і можливість коригування розчину при організації тривалого робочого циклу.

Наукова новизна. Показано, що досліджуваний розчин хімічного нікелювання є більш енергоефективним та екологічно безпечнішим, технологічно стабільним.

Практична значимість. Встановлено, що проведення хімічного нікелювання в досліджуваному розчині є економічно вигідним внаслідок зниження температури проведення процесу та зменшення витрат на обробку відходів виробництва через зниження залишкового вмісту нікелю в відпрацьованому розчині.

Ключові слова: хімічне нікелювання, кислотні та лужні розчини, нікель фосфорне покриття

Нікелеві покриття підвищують стійкість виробів проти зношування, захищають їх від корозії як в атмосферних умовах, так і в агресивних хімічних середовищах, надають їм декоративного вигляду. Нікелювання застосовують у виробництві хімічної апаратури, медичних інструментів, автомобілів і велосипедів, побутових виробів тощо.

Нікель наносять найчастіше електролітичним способом, рідше – хімічним. Недоліками електролітичного нікелювання є нерівномірність осадження нікелю на рельєфній поверхні та неможливість покриття вузьких і глибоких отворів, порожнин тощо. Хімічне нікелювання є дещо дорожчим за електролітичне, проте забезпечує можливість нанесення рівномірнішого за товщиною і якістю покриття на будь-які ділянки рельєфної поверхні за умови доступу до них розчину. Хімічним шляхом можна покривати нікелем більшість металів, крім свинцю, олова, кадмію та їх сплавів [1, 2].

Застосування в промисловості алюмінію та його сплавів зростає з кожним роком, проте їх недоліками є низька твердість. Тому значну увагу приділяють зміцненню поверхні деталей шляхом нанесення твердішого шару іншого металу [1].

Постановка завдання

Дослідити переваги та недоліки хімічного нікелювання в лужних та кислотних розчинах, обрати оптимальний розчин для хімічного нікелювання алюмінію та його сплавів, з'ясувати вплив різних компонентів хімічних розчинів на процес осадження та якість утворених покриттів.

Результати досліджень

В основі процесу хімічного нікелювання лежить реакція відновлення нікелю з водних розчинів його солей натрій гіпофосфітом в лужному або кислому середовищі. В результаті може утворитись блискуче або напівблискуче нікелеве покриття (сплав нікелю і фосфору з аморфною структурою).

Блискучі нікелеві покриття складаються з матового нікелевого покриття, над яким осаджують шар блискучого нікеля. Наявність двох роздільно осаджених шарів нікелю зменшує пористість покриттів. Блискуче нікелеве покриття є протектором і створює електрохімічний захист матового нікелевого покриття. Воно має більш негативний потенціал в порівнянні з матовим, і в гальванічному елементі, що утворюється в корозійному середовищі, відіграє роль анода. Щоб зменшити пористість покриттів і тим самим поліпшити їх захисну здатність, застосовують попереднє латунування, міднення або наносять багатошарові покриття (наприклад: мідь-нікель-хром) [2, 3].

Плівка нікелю без додаткової термообробки слабо тримається на поверхні основного металу, хоча її твердість близька до твердості хромового покриття. Це обумовлено наявністю фосфору. Вміст фосфору в покритті залежить від складу розчину нікелювання і змінюється в межах від 4-6% для лужних розчинів до 8-10% для кислотних розчинів. Термічна обробка деталі з нікелевим покриттям (нагрівання до температури 350-500 °С понад 1 год.) значно збільшує зчеплення плівки нікелю з основним металом, одночасно з цим зростає і твердість нікелю [1].

Для проведення хімічного нікелювання застосовують кислотні та лужні розчини. Лужні розчини характеризуються стійкістю в роботі, легкістю коректування складу, можливістю тривалого використання без заміни, майже повною відсутністю явища саморозряду, яке є типовим для кислотних розчинів [3, 4]. Саморозряд полягає в миттєвому осіданні губчастої маси нікелю, яке відбувається при перегріванні розчину і

супроводжується викидом киплячої суміші з ванни. Проте твердість покриття виробів з лужних розчинів приблизно на 15% нижче, ніж з кислотних. Нижчою є і корозійна стійкість таких покриттів. Тому частіше застосовують нікелювання з кислих розчинів.

Підготовка поверхні перед хімічним нікелюванням полягає в її травленні в суміші кислот. Нікелювання алюмінію і його сплавів здійснюють після цинкатної обробки, яку повторюють двічі, в лужному середовищі у присутності сполук цинку (температура розчину – 20 °С, час обробки – 3-5 с). Хімічне нікелювання проводять при температурі 85-95°С у водних розчинах, що містять гіпофосфіт натрію (калію), нікелеві солі та інші речовини. Швидкість осадження нікелю становить 10-20 мкм/год. Виділяється щільний блискучий осад, який складається з твердого розчину нікелю та містить 5-13% фосфору і має твердість 300-350 HV. Подальший відпал при 400 °С підвищує твердість покриття до 600-800 HV і покращує його зчеплення з основним металом [1].

Для хімічного нікелювання алюмінію і його сплавів застосовують розчин 1, склад якого наведено в таблиці [2]. Недоліками цього розчину є: 1) необхідність кожні 30 хвилин проводити корекцію рН додаванням 4 мл/л 10%-го розчину натрій гідроксиду, уникаючи попадання лугу на деталі; 2) невисока швидкість покриття (10 мкм/год); 3) велика залишкова концентрація нікелю в відпрацьованому розчині; 4) використання нікель сульфату призводить до накопичення сульфат-іонів, що гальмують відновлення нікелю; 5) відсутність ефективної стабілізуючої добавки.

Таблиця

Порівняльна характеристика кислотних розчинів хімічного нікелювання алюмінію та його сплавів

Склад розчинів			
<i>Розчин 1</i>		<i>Розчин 2</i>	
Нікель сульфат, г/л	20-40	Нікель ацетат, г/л	19-21
Натрій сульфат, г/л	10-20	Натрій гіпофосфіт, г/л	15-17
Натрій гіпофосфіт, г/л	10-20	Оцтова кислота, ($\rho = 1,05 \text{ г / см}^3$), мл/л	12-14
Натрій фторид, г/л	5-8		
Оцтова кислота, мл/л	1,0-3,0		
Особливості хімічного нікелювання			
Швидкість покриття, мкм/год	10	Швидкість покриття, мкм/год	18
температура °С	87-92	температура °С	81-85
рН	4,1-4,3	рН	4,1-4,3

Використання розчину 2 (див. таблицю) для хімічного нікелювання алюмінію та його сплавів, міді та її сплавів, сталі дозволяє працювати в більш низькому діапазоні температур і забезпечує хорошу швидкість процесу і можливість коригування розчину при організації тривалого робочого циклу, а також зниження залишкового вмісту нікелю в відпрацьованому розчині.

Наведений розчин простий за складом і забезпечує можливість збільшення буферної ємності зміною вмісту нікель ацетату і оцтової кислоти при молярному співвідношенні солі нікелю до гіпофосфіту рівному 0,4-0,6.

Розчин для нікелювання готується наступним чином: нагріваємо воду до температури 70 °С і розчиняємо нікель сульфат, оцтову кислоту ($\rho = 1,05$ г/л), додаємо воду до 1 л. Нагріваємо отриманий розчин до робочої температури $83 \pm 2^\circ\text{C}$ і вводим натрій гіпофосфіт. Розчин має рН = 4,1-4,3. Потім опускаємо попередньо підготовлену пластинку з алюмінію, його сплаву, міді, її сплаву або сталі. Про початок реакції свідчить виділення бульбашок водню на поверхні металу.

Коригування розчину здійснюють за значенням рН і за вмістом гіпофосфіту натрію, тому що зміна концентрації солі нікелю незначно впливає на швидкість процесу. При цьому забезпечується тривалий стабільний режим роботи розчину (6-7 год.) при більш низьких температурах ($83 \pm 2^\circ\text{C}$), достатня швидкість покриття (до 18 мкм/год) і досягнення товщини покриття до 55-57 мкм. Коригування розчину проводиться після 4 год. роботи один раз за 6-7 год. цикл. Залишкова концентрація нікелю в відпрацьованому розчині становить 18,4%.

Процес хімічного нікелювання проводився на пластинах з чистого алюмінію (товщиною 0,5 і 1,0 мм), а також на деталях з алюмінієвих сплавів. Підготовка поверхні зазначених матеріалів проводилася відповідно до вимог типового технологічного процесу. Електроліт для хімічного нікелювання готувався з реактивів марки «х.ч.» на дистильованій воді.

Збільшення концентрації нікель ацетату більше 21 г/л призводить до зменшення товщини покриття внаслідок зменшення розчинності нікель ацетату. Зниження його концентрації менше 19 г/л призводить також до зменшення товщини покриття через нестачу іонів нікелю. При недотриманні діапазону концентрацій двох інших компонентів також спостерігається зменшення товщини покриття.

Перевірка міцності зчеплення покриття з основним металом проводилася методом зміни температур (термоудару) в електропечі при температурі 200 °С протягом

30 хвилин і зануренням в воду з температурою 15-25 °С. Зчеплення покриття з металом вважається хорошим, якщо не відбувається відшаровування або здуття покриття.

Процес нікелювання йде стабільно і з великим приростом товщини покриття до 4 годин і далі потрібне коригування розчину, після якої процес стабільний протягом 2 годин, тобто загальний час ефективної роботи розчину становить 6 годин. Коригування розчину проводиться додаванням 0,1 н розчину натрій гідроксиду і розрахункової кількості гіпофосфіту натрію.

Висновки

Хімічне нікелювання виробів з алюмінію та його сплавів має значний практичний інтерес, оскільки утворені нікельфосфорні покриття характеризуються високою корозійною стійкістю та міцністю, можуть бути отримані на складно профільних деталях. Модифікація складу розчинів для нанесення нікелевого покриття передбачає дослідження як нових сумішей речовин, так і зміну умов проведення процесу з метою підвищення його енергоефективності, екологічної безпеки та покращення якості утвореного покриття. Наведений розчин для хімічного нікелювання простий за складом, забезпечує хорошу якість покриття при більш низьких температурах, дає можливість організації 6 годинного робочого циклу при досягненні товщини покриття 55-57 мкм і швидкості до 18 мкм/год.

Список використаних джерел

1. Сайт «Справочник химика»: Химия и химическая технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem21.info/info/1695605/>
2. Синдеев Ю. Г. Гальванические покрытия. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. – 251 с.
3. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М. : Техносфера. – 2006. – 216 с.
4. Антонюк В. С. Покриття у приладобудуванні: монографія / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко. – К. : НТУУ «КПІ». Вид-во «Політехніка». 2016. – 360 с.

References

1. Sayt «Spravochnik khimika»: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Site «Chemist Handbook»: Chemistry and Chemical Technology]. – chem21.info/info/1695605. Retrieved from <http://chem21.info/info/1695605> [in Russian].
2. Sindeyev, Yu.G. (2000). *Gal'vanicheskiye pokrytiya* [Electroplated coatings]. Rostov-na-Donu: Fenics [in Russian].
3. Gamburg, Yu.D. (2006). *Gal'vanicheskiye pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu* [Electroplated coatings. Handbook of application]. Moscow: Technosphera [in Russian].
4. Antonyuk, V.S., Tymchyk, H.S. & Bondarenko, Yu.Yu. (2016). *Pokryttya u pryladobuduvanni: monohrafiya* [Coatings in instrument making: monograph].

monograph]. Kyiv: NTUU «KPI»,
«Politekhnik» [in Ukrainian].

Rulova Anna

annaprimak@ukr.net

Kyiv National University of
Technologies and Design

Kislova Olga

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0223-1860>

kievkislova@gmail.com

Kyiv National University of
Technologies and Design

Модификация кислотных растворов химического никелирования алюминия и его сплавов

Рулёва А. В., Кислова О. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Сравнить состав растворов химического никелирования, дать их общую характеристику, обобщить преимущества и недостатки. Исследовать зависимость качества образованных покрытий от состава растворов для химического никелирования, выбрать оптимальный раствор для химического никелирования алюминия и его сплавов

Методика. Сравнительный анализ литературных данных по составу, характеристикам образованных покрытий, технологическими особенностями химического способа нанесения никеля из кислотных растворов различного состава.

Результаты. Исследуемые кислотные растворы химического никелирования алюминия и его сплавов характеризуются узким рабочим диапазоном значений pH и высокими значениями температуры. Буферные соединения позволяют поддерживать состав раствора в необходимых пределах. Применение модифицированного кислотного раствора на основе никель ацетата позволяет работать в более низком диапазоне температур, обеспечивает хорошую скорость процесса и возможность корректировки раствора при организации длительного рабочего цикла.

Научная новизна. Показано, что исследуемый раствор химического никелирования является более энергоэффективным и экологически безопасным, технологически стабильным.

Практическая значимость. Установлено, что проведение химического никелирования в исследуемом растворе является экономически выгодным вследствие снижения температуры проведения процесса и уменьшения затрат на обработку отходов производства из-за снижения остаточного содержания никеля в отработанном растворе.

Ключевые слова: химическое никелирование, кислотные и щелочные растворы, никель фосфорное покрытие

Acid solutions modification of aluminum and its alloys chemical nickel plating

Rulova A. V., Kyslova O. V.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Compare composition of chemical nickel plating solutions, give their general characteristics, generalize advantages and disadvantages. To investigate the dependence of the quality of the formed coatings on the composition of solutions for chemical nickel plating, to choose the optimal solution for aluminum and its alloys chemical nickel plating.

Methodology. *Comparative analysis of literary data on the composition, characteristics of the formed coatings, technological features of the chemical method of applying nickel from acid solutions of different composition.*

Findings. *The investigated acidic solutions of aluminum and its alloys chemical nickel plating are characterized by a narrow working range of pH values and high temperature values. Buffer compounds allow maintaining the composition of the solution in the required range. Application of a modified nickel acetate based acid solution allows to operate at a lower temperature range, provides a good process speed and the ability to adjust the solution when arranging a long working cycle.*

Originality. *It is shown that the investigated solution of chemical nickel plating is more energy-efficient and environmentally safe, technologically stable.*

Practical value. *It was found that chemical nickel plating in the investigated solution is economically advantageous as a result decrease the process temperature and reducing the cost of treatment of waste products due to the reduction of residual nickel content in the spent solution.*

Keywords: *chemical nickel plating, acid and alkaline solutions, nickel phosphate coating*