

УДК 621.357

ЕЛЕКТРОЛІТИ НІКЕЛЮВАННЯ: ОГЛЯД

Марченко Д. С., Крюкова О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Дослідити та проаналізувати інформацію щодо процесу нікелювання та визначити найбільш оптимальні умови його проведення.

Методика. Порівняльний аналіз літературних джерел за технологічними особливостями та якістю покриттів процесу електрохімічного нікелювання.

Результати. В статті проведено порівняльний аналіз складів електролітів нікелювання та встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва для приготування нікелевих ванн використовують переважно сірчаноокислий нікель або подвійну сіль, до розчину якої додають для збільшення провідності іншу відповідну сіль.

Наукова новизна. Показано, що в залежності від призначення нікелевих осадів, та у зв'язку з використанням 3D-принтерів для безвідходного одноопераційного виготовлення складних металевих деталей для їх отримання, використовують електроліти з добавками різноманітних речовин, як неорганічного так і органічного походження.

Практична значимість. Встановлено, що для виробів різного призначення в гальваніці розроблені спеціальні склади електролітів нікелювання, які відрізняються добавками та режимом проведення процесу.

Ключові слова: нікелювання, електроліти, вихід за струмом, гальваніка

З усіх відомих способів гальванічного покриття металами на даний час жоден не досяг такого широкого застосування, як електролітичне нікелювання. Вперше одержав нікель осадженням професор Беттгер у Франкфурті-на-Майні, у 1842 р. Йому вдалося виділити нікель за допомогою електричного струму з подвійної солі. З часом нікелювання знайшло широке розповсюдження для великого кола застосувань і витіснило покриття такими речовинами, як, фарба, лак, та дало можливість забезпечити красивим покриттям велику кількість деталей та предметів.

Нікелювання стало популярним та набуло значного поширення завдяки красивому, схожому на срібло, кольору полірованого нікелю, та його властивості протидіяти окисненню і приймати красиву поліровку. Багато дрібних металевих виробів покривалися шаром нікелю для подальшого надання їм приємнішого для ока зовнішнього вигляду. Деталі машин також часто покривають нікелем, це надає їм дещо «зализаного» вигляду, проте має ту неспростовну перевагу, яка полегшує утримання їх в чистоті. Також дуже поширеним є покриття нікелем інструментів та приладів.

Нікелеві покриття характеризуються високою корозійною стійкістю та хорошими механічними властивостями, а саме, твердістю та міцністю. Нікель вважається одним із найважливіших магнітних матеріалів, який володіє мінімальним коефіцієнтом теплового розширення. Саме ці властивості і забезпечують таке широке коло застосування процесу електролітичного нікелювання в багатьох галузях промисловості [1].

Нікелювання також знайшло своє застосування як захисно-декоративне покриття для надання виробам корозійної стійкості в атмосферних умовах і лужних середовищах. При звичайній температурі на повітрі на поверхні нікелю утворюється захисна тонка пасивна плівка, що спричиняє сповільнення процесу подальшого окиснення. При цьому зовнішній вигляд покриття не змінюється від появи на його поверхні тонкої захисної окисної плівки. Нікелеве покриття характеризується дрібнокристалічною структурою і прекрасно піддається поліруванню. Саме з цієї причини нікелеві покриття знайшли досить широке коло застосувань для фінішної обробки виробів та деталей в різних галузях промисловості: у виробництві велосипедів, автомобілів, приладів, медичних інструментів та інших товарів широкого вжитку.

Нікелеві покриття наносять на майже всі чорні та кольорові метали. Використання ж нікелю як самостійного покриття знайшло застосування тільки у декоративних цілях.

Постановка завдання

Процес електролітичного нікелювання є досить широко розповсюдженим у гальванотехніці процесом через низку цінних властивостей цього металу. Так, наприклад, у машинобудівній промисловості є значний попит на корозійностійкі нікелеві покриття з хорошими декоративними характеристиками; в електротехніці – на ненапружені осади, пластичні та схильні до паяння; в деяких інших галузях – на зносостійкі тверді плівки і матеріали з підвищеною каталітичною активністю.

Останнім часом, у зв'язку з використанням 3D-принтерів для безвідходного одноопераційного виготовлення складних металевих деталей, виник попит на високоякісні металеві дисперсії, у тому числі – нікелеві дисперсії [2]. В залежності від призначення утворених нікелевих осадів, для їх одержання використовують електроліти з різними добавками як неорганічного так і органічного походження.

Тому, було поставлено за мету проаналізувати та дослідити переваги і недоліки електрохімічного способу нікелювання в різних розчинах електролітів та обрати оптимальний склад розчину, а також визначити вплив різних хімічних компонентів розчину на процес осадження нікелю та якість утворених покриттів.

Результати досліджень

Основним компонентом для приготування нікелевих ванн найчастіше є сірчаноокислий нікель або його подвійна сіль, яку додають для збільшення електричної провідності. Такими солями можуть бути: сірчаноокислий амоній, хлористий амоній та ін.), а інколи ще й слабка кислота (лимонна або борна). Кислоту додають для того, щоб у ванні містилась деяка певна кількість вільної кислоти, яка надає осаджуваному нікелю білину. Крім сірчаноокислої солі нікелю, іноді застосовується хлористий нікель, крім залізних деталей. На застосуванні цих сполук нікелю засновано приготування найпростішої нікелевої ванни, відомої під назвою «американської». Ця ванна складається з 15-20 відсоткового розчину амонію хлориду (нашатиру), тобто попередньо взагалі не містить нікелю. Щоб одержати осадки нікелю у такій ванні, в ній підвішують аноди з нікелю, або інші металеві деталі як катоди і пропускають через них струм. При цьому утворюється хлор, який після сполучення з нікелем і надходить в розчин у вигляді хлориду нікелю. Через декілька годин роботи ванна достатньою мірою насичується сполукою нікелю, і тоді на катоді починається процес осадження металу.

Електролітичне нікелювання широко застосовують для декоративного покриття, а також з метою утворення проміжного шару при багат шарових покриттях. Перевагою такого покриття є те, що вони майже не змінюють свого вигляду на повітрі, але, залишаються плями від жирів та оцтової кислоти. Для нікелювання в слабкокислих ваннах застосовують наступний розчин, г:

Нікель сірчаноокислий	140
Натрій сірчаноокислий	50
Магній сірчаноокислий	30
Натрій хлористий (чиста кухонна сіль).....	5
Кислота борна	20
Вода.....	1000

Температура електроліту складає 17-18°C, густина струму 0,8-8А/дм². Для прискорення нікелювання можна не використовувати сірчаноокислий натрій і магній, тоді кількість нікелю сірчаноокислого збільшують до 250 г, кухонної солі до 25 г,

кислоти борної до 30 г. Обов'язково електроліт потрібно підігрівати до 50-60 °С та перемішувати, а густину струму підвищити до 2-5 А/дм². Хімічні компоненти, які входять до складу електроліту, попередньо розчиняють у воді окремо, борну кислоту потрібно розчинити у теплій воді, потім дати відстоятися або профільтрувати в іншу посудину. Якість роботи ванни істотно залежить від кислотності електроліту (рН). Зазвичай густина приготованого електроліту буває вище норми, тому щоб знизити її, додають невелику кількість аміаку. Для перевірки кислотності використовують лакмусовий папір. Нікелювання можна проводити в такому розчині:

Нікель сірчаноокислий	50
Амоній хлористий	25
Вода.....	1000

Густина струму повинна складати 0,5 А/дм², а відстань від виробу до анода має бути 15 дм. Для оцинкованих виробів густину струму підвищують до 1 А/дм². Недотримання режиму нікелювання, а саме, зменшення густини струму, призводить до утворення сірого осаду, а збільшення – до появи неоднорідного осаду. При рН більше 6,1, на покритті з'являються білі плями, а менше 4 – зменшується час утворення осаду. При густині струму 0,15 А/дм² шар осаду товщиною 1 мкм відкладається за 20 хв., а при 0,1 А/дм² – за 30 хв. Після процесу нікелювання виріб висушують в ошурках, після чого полірують на полірувальному колі. Якщо ж нікельовані вироби плануються використовувати у морській воді (наприклад, рибальські гачки), то відразу після нікелювання їх потрібно прогріти протягом 2 год. у духовці при температурі 240-250°С з подальшим зануренням в нагрітий риб'ячий жир. Через годину вироби виймають, протирають і витримують у темному місці 10-11 днів. Саме при такій обробці мікропори в нікелевому покритті закриваються, і воно стає стійким до солоної води [3].

Чорні нікелеві покриття використовують з декоративною метою. Їх захисні властивості є дуже низькими, тому їх прийнято наносити на підшар з цинку, кадмію або звичайного нікелю. Вироби зі сталі попередньо оцинковують, а латунь і мідь – нікелюють.

Чорні нікелеві покриття тверді та крихкі особливо при великій товщині виробу. На практиці використовують зазвичай товщину в 2 мкм. Електролітична ванна для нанесення цих видів покриттів містить значну кількість роданіду і цинку. У самому покритті міститься близько 50% нікелю, а решту становлять азот, цинк, вуглець та сірка.

Нижче наведено типовий склад електролітичної ванни чорного нікелювання, г/л:

Ванна	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	–
NH_4Cl	–	30	–
ZnCl_2	–	30	–
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	–	30
H_3BO_3	–	–	23

Електролітична ванна 1 працює при кімнатній температурі, $\text{pH} = 5,6-5,9$ та густині струму $0,1-0,5 \text{ А/дм}^2$. Ванна 2 є хлоридною а, отже, агресивнішою за сульфатну. Процес в ній відбувається при кімнатній температурі, густині струму $0,2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 5,0$. Ванна 3 у своєму складі містить молібдати і, тому є дорожчою за першу і другу ванни. Перевагою цієї ванни є висока криюча здатність та стабільність тому, що вона містить борну кислоту. Головним недоліком ванни є більш висока робоча температура розчину, як правило, вище 50°C , $\text{pH} = 4,3-4,7$, густина струму становить $0,2-0,5 \text{ А/дм}^2$.

Ванни для чорного нікелювання готують, розчиняючи всі складові компоненти в теплій воді з наступним фільтруванням через фільтрувальний папір. При виникненні ускладнень з розчиненням борної кислоти у ванні 3, її попередньо розчиняють у воді, нагрітій до 70°C [4].

Стабільність роботи ванн полягає в постійному контролі й регулюванні кислотності за допомогою H_2SO_4 або NaOH . Одержання глибоко чорного кольору буде залежати в основному від правильного вибору густини струму. Готові нікельовані вироби змащують гарячим маслом.

Висновки

1. В роботі проведений аналіз основних електролітів нікелювання, які у сучасній електрохімічній промисловості набули найбільш широкого застосування.

2. Встановлено, що для приготування нікелевих ванн сучасні електрохімічні виробництва використовують переважно нікель сірчаноокислий або його подвійну сіль, до розчину якої додають іншу відповідну сіль для збільшення провідності.
3. Проаналізовані склади електролітів, які використовуються з декоративною метою.

Список використаних джерел

1. Ковенский И. М. *Металловедение покрытий* / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин // Учебник для вузов. – М.: СП Интермет Инжиниринг. – 1999. – 296 с.
2. Вячеславов П. М. *Электролитическое осаждение сплавов* // П. М. Вячеславов . Л.: Машиностроение. – 1977. – 96 с.
3. Мельников П. С. *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении* / П. С. Мельников – М. : Машиностроение, 1979. – 296 с.
4. Нікелювання: [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://ua.znachki.com.ua/nikelirovanie>

References

1. Kovensky, I.M. & Povetkin, V.V. (1999). *Metallovedenie pokrytyi* [Metallurgy of coatings]. Moscow [in Russian].
2. Vyacheslavov, P.M. (1977). *Elektroliticheskoe osazhdenie splavov* [Electrolytic deposition of alloys]. Leningrad [in Russian].
3. Melnikov, P.S. (1979). *Spravochnik po galvanopokrutiim v mashinostroenii* [Guide to electroplating in mechanical engineering]. Moscow [in Russian].
4. *Nikelyuvannya: [Nickel plating:]*. Retrieved from: <https://ua.znachki.com.ua/nikelirovanie> [in Ukrainian].

Marchenko Dariamarchenko_dashuta@mail.uaKyiv National University of
Technologies and Design**Kryukova Olena**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8638-3580>lena.krukova@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design**Электролиты никелирования: обзор****Марченко Д. С., Крюкова Е. А.***Киевский национальный университет технологий и дизайна***Цель.** Исследовать и проанализировать информацию о процессе никелирования и определить наиболее оптимальные условия его проведения.**Методика.** Сравнительный анализ литературных источников по технологическим особенностям и качеству покрытий процесса электрохимического никелирования.**Результаты.** В статье проведен сравнительный анализ составов электролитов никелирования и установлено, что современные электрохимические производства для приготовления никелевых ванн используют преимущественно сернокислый никель или

двойную соль, к раствору которой добавляют для увеличения проводимости другую соответствующую соль.

Научная новизна. Показано, что в зависимости от назначения никелевых осадков, и в связи с использованием 3D-принтеров для безотходного однооперационного изготовления сложных металлических деталей для их получения, используют электролиты с добавками различных веществ, как неорганического так и органического происхождения.

Практическая значимость. Установлено, что для изделий различного назначения в гальванике разработаны специальные составы электролитов никелирования, которые отличаются добавками и режимом проведения процесса.

Ключевые слова: никелирование, электролиты, выход по току, гальваника

Nickel plating electrolytes: an overview

Marchenko D. S., Kriukova O. A.

Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. Investigate and analyze information about the nickel plating process and determine the most optimal conditions for its implementation.

Methodology. Comparative analysis of literature on technological features and coating quality of the electrochemical nickel plating process.

Findings. The article provides a comparative analysis of the composition of nickel electrolytes and it is established that modern electrochemical plants for the preparation of nickel baths mainly use nickel sulfate or a double salt, to the solution of which another corresponding salt is added to increase conductivity.

Originality. It is shown that, depending on the purpose of nickel precipitation, and in connection with the use of 3D printers for non-waste single-operation manufacturing of complex metal parts for their production, electrolytes with additives of various substances, both inorganic and organic, are used.

Practical value. It was found that for products for various purposes in electroplating, special compositions of nickel electrolytes have been developed, which differ in additives and the mode of the process.

Keywords: nickel plating, electrolytes, current efficiency, galvanics