

2. Кутателадзе, С.С. Теплообмен и трение в турбулентном пограничном слое / С.С. Кутателадзе, А.И. Леонтьев. – М.: Энергия, 1972. – 342 с.
3. Жуков, М.Ф. Прикладная динамика термической плазмы / М.Ф.Жуков, А.С.Коротеев, Б.А. Урюков. – Новосибирск: Наука, 1975. – 198 с.
4. Веремейчик, А.И. Исследование электрической дуги в потоке гелия в сильноточном плазматроне./ А.И. Веремейчик, М.И. Сазонов, Д.Л. Цыганов // Приборы и техника эксперимента. – 2006. – № 5. – С. 99–102.
5. Лелевкин, В.М. Теплообмен дуги в канале плазматрона с пористой межэлектродной вставкой / В.М. Лелевкин, В.Ф. Семенов // Вестник КРСУ. – Бишкек, 2004. – № 4. – С. 33–37.
6. Меркулов, В.В. Исследование тепловых и электрических характеристик плазматрона с самоустанавливающейся длиной дуги: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / В.В. Меркулов. – М., 2011. – 20 с.
7. Басин, А.С. Моделирование температурных полей в трубчатом электроде плазматрона от нестационарного воздействия пятна дуги / А.С. Басин, О.С. Ипатьева, В.Н. Попов // Теплофизика и аэромеханика. – 1998. – Т. 5. – № 4. – С. 583–592.
8. Teste, Ph. Study of the arc root displacement and threedimensional modelling of the thermal phenomena occurring in hollow cathode submitted to an electric moving arc / Ph. Teste, T. Leblanc, J.P. Chabrierie // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. – V. 28. – P. 888–898.

Материал поступил в редакцию 07.02.14

SAZONOV M.I., VEREMEYCHIK A.I. Influence of gas having blown on electric and thermal characteristics of the anode of a turbulent arch

In article distribution of density of current and thermal losses in the output anode of a plasmatron with an interelectrode insert is investigated at the developed turbulent flow of gas. Comparison of experimental data with calculation of thermal losses is carried out to the anode. The method of calculation of power characteristics and geometrical parameters of the anode of a turbulent arc is developed.

УДК 546.62:620.193.4

**Строкач П.П., Яловая Н.П., Басов С.В.,
Халецкий В.А., Тур Э.А., Голуб Н.М.**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Введение. Изделия из алюминийсодержащих сплавов широко используются в промышленности благодаря уникальным свойствам (легкий вес, пластичность, простота механической обработки и штамповки) и технико-экономическим показателям (доступность, невысокая стоимость и др.). Это позволяет широко использовать алюминийсодержащие сплавы в авиа-, автомобиле-, приборостроении, как конструкционные материалы, для изготовления токоведущих кабелей и соединительных элементов, а также разнообразной фурнитуры. Основные недостатки изделий из алюминийсодержащих сплавов – нестойкость к коррозии, отсутствие декоративного внешнего вида, в ряде случаев – недостаточные механическая прочность, а также электропроводность приповерхностных слоев.

Для придания изделиям долговечности, декоративного внешнего вида, защиты от коррозии изделия из алюминия и алюминийсодержащих сплавов проходят финишную обработку путем нанесения защитно-декоративных или функциональных слоев фосфатированием, хроматированием, анодированием, электрохимическим осаждением металлических покрытий и др.

Метод электрохимического осаждения металлических покрытий обеспечивает более надежную защиту изделия от коррозионных процессов.

Варьируя химическую природу осаждаемого металла, фазовый состав сплавов и микроструктуру покрытий, можно обеспечить получение изделий широкого ассортимента, обладающих в каждом конкретном случае требуемыми защитно-декоративными и функциональными свойствами. Перспективным является осаждение композиционных материалов типа металл – дисперсная фаза,

например оксида, поскольку такие материалы нередко обладают повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью. Тем не менее, обеспечить осаждение металлических покрытий на алюминий или его сплавы – трудная и не решенная до настоящего времени задача, что, главным образом, связано с высокой химической активностью алюминия и частичным растворением его приповерхностных слоев в используемых электролитах. В результате этого процесса качество покрытий и их адгезия к основе ухудшаются, а электролит выходит из строя.

Другая задача заключается в том, что при получении востребованных, как указано выше, композиционных материалов вводимая в электролит, а затем в покрытие дисперсная фаза неметалла, как правило, представляет собой микропорошок. Для постоянства состава покрытий требуется энергичное перемешивание электролита. Введение дисперсной фазы часто ухудшает микроструктуру

Строкач Петр Павлович, кандидат технических наук, профессор, профессор кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Яловая Наталья Петровна, кандидат технических наук, доцент, директор института повышения квалификации и переподготовки кадров Брестского государственного технического университета.

Басов Сергей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Халецкий Виталий Анатольевич, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Тур Элина Аркадьевна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Голуб Наталья Михайловна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Таблица 1. Составы некоторых электролитов, наиболее часто применяемых для химического и электрохимического осаждения никеля

| Покрывание | Состав электролита | Концентрация, г/дм ³ | Температура, °С | Примечание |
|------------|---|--|-----------------|---|
| Никель | Электролит 1 сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ сульфат натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ хлорид натрия борная кислота рН = 5–5,5 | 200-240 100-150 10-15 20 | 18-60 | |
| | Электролит 2 сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ борная кислота фторид калия хлорид натрия натриевая соль 2,6-2,7 дисульфонафталиновой кислоты рН = 5–5,5 | 140-300 24-30 5-6 5-15 2-4 | 45-55 | Электролит 2 позволяет получить блестящие осадки никеля |
| | Электролит 3 сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ сульфат никель-аммония $NiSO_4 (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ тиоцианат аммония борная кислота рН = 4,5–5,5 | 75 45 40 15 25 | 45-55 | Электролит 3 применяется для черного никелирования. Никель также может быть осажден из пирофосфатных, борфтористоводородных и других электролитов |

Таблица 2. Составы сульфатных электролитов никелирования

| Компоненты электролита и режим работы | Номер электролита | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ | 140-200 | 150-200 | 70-75 | 300-350 | 180 | 180-200 |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | 30-40 | - | - | 45-60 | 30 | - |
| $NaCl$ | 10 | 10-15 | 5-10 | - | - | 1,5-2,5 |
| H_3BO_3 | 25-30 | 25-30 | 25-30 | 30-40 | 25 | 25-40 |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 60-80 | 40-50 | 40-50 | - | - | 40-60 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | - | 50-60 | - | - | - | - |
| NH_4Cl | - | - | - | - | 25 | - |
| NaF | - | - | - | - | - | 1,5-2,5 |
| $Na_2S_2O_3$ | - | - | - | - | - | 1-3 |
| рН | 5,2-5,8 | 5,0-5,5 | 5,6-5,8 | 1,4-4,5 | 4,0-5,5 | 4,0-5,5 |
| $i_k, A/дм^2$ | 0,5-0,8 | 0,5-2,0 | 0,5-1,0 | 2,5-10 | 2-10 | 1-2 |
| $t, °C$ | 20-55 | 20-30 | 17-27 | 45-65 | 45-60 | 20-45 |

покрытий, которые становятся более рыхлыми и пористыми вследствие отсутствия зарастания металлом непроводящих частей. Перспективным является осаждение из электролитов, содержащих ультрадисперсные частицы или наночастицы, однако нерешенной является проблема их устойчивости в агрессивных средах электролитов. Проведенные исследования по модифицированию поверхности сплавов на основе алюминия, варьированию состава используемых электролитов и осаждению композиционных покрытий металл-ультра-дисперсная фаза оксида из коллоидных растворов диоксида кремния имеют научную новизну и представляют интерес для развития инженерии поверхности, электрохимии и гальванотехники.

1. Технология электрохимического осаждения никелевых покрытий. Основным преимуществом химического никелирования является возможность нанесения равномерного осадка на сложнопрофилированные изделия.

Для химического никелирования применяются кислые и щелочные растворы, причем первые, как правило, обладают повышенной производительностью (до 30 мкм/ч).

Предварительная подготовка образцов для никелирования включает обезжиривание и травление. Основными трудностями, которые препятствуют широкому применению химического никелирования, являются: изменение состава электролита во

времени, в результате чего уменьшается концентрация ионов никеля, накопление слабо растворимых продуктов восстановления никеля и выпадение их в осадок, что приводит к снижению скорости восстановления никеля вплоть до полного прекращения процесса. По этой причине хорошие по качеству химические никелевые покрытия получаются только из свежеприготовленных растворов электролитов.

Составы электролитов, наиболее часто применяемых для химического и электрохимического осаждения никеля, представлены в таблице 1.

Микротвердость покрытий, полученных химическим никелированием, колеблется в пределах 400-600 кг/мм². Отпуск химических никелевых покрытий при температуре 350-400°С способствует повышению твердости осадка до 900-1000 кг/мм². Износостойкость таких покрытий конкурирует с износостойкостью электролитического хрома.

Чаще всего используется сульфатный электролит (таблица 2), т.к. вещества, которые в него входят, наиболее доступны, он прост в приготовлении и обслуживании.

Основным компонентом сульфатного электролита является сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (молекулярный вес 280,86 г/моль). Технический сульфат никеля марки СН-1 представляет собой

кристаллы зеленого цвета. Растворимость без подогрева составляет до 300 г/дм³.

В электролит вводится хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (молекулярный вес 237 г/моль), растворимость без подогрева – около 400 г/дм³.

Кроме никелевых солей, являющихся источниками катионов никеля, в состав электролита входят компоненты, предназначенные для того, чтобы повысить электропроводность, стабилизировать кислотность, улучшить растворимость анодов, придать блеск осадкам, предотвратить различные дефекты, встречающиеся при никелировании.

Если концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ не превышает 300 г/дм³, в электролит для увеличения электропроводности иногда вводится $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Сульфат натрия обладает значительно большей электропроводностью, однако магний включается в никелевые покрытия, при этом они становятся более мягкими и светлыми.

В качестве буферного соединения наиболее широко применяется борная кислота. Борная кислота регулирует pH не только в общем объеме электролита, но и в прикатодном слое, у которого вследствие разряда и выделения водорода непрерывно повышается уровень pH. При pH > 4 осаждение никеля происходит через пленку образующегося гидроксида никеля. Для электролитов с низким значением pH более эффективными являются добавки фторидных соединений.

Для нормальной работы электролита и получения осадков с заданными физико-механическими свойствами необходимо строго поддерживать режим работы. Чрезмерное увеличение плотности тока может привести к резкому падению выхода по току. Для каждого электролита устанавливается оптимальное значение pH в соответствии с концентрацией солей никеля, плотностью тока и температурой электролита.

Электролиты никелирования корректируются по данным химического анализа не реже двух раз в месяц. Содержание хлорида никеля в электролите определяется объемным аргентометрическим методом, а количество сульфата никеля, борной кислоты – спектральным анализом, pH контролируется ежедневно.

Блестящее никелирование, выполняемое из электролита с органическими блескообразующими добавками, по сравнению с матовым имеет ряд преимуществ:

- 1) отпадает трудоемкая операция механического полирования;
- 2) сокращается расход никеля, так как при механическом глянцеваии на углах, кромках и ребрах;
- 3) сокращается число технологических операций и создаются условия для автоматизации всего технологического цикла;
- 4) интенсифицируется процесс осаждения за счет применения более высоких плотностей тока.

Основными недостатками блестящих покрытий по сравнению с матовыми являются: сильное наводороживание, наличие внутренних напряжений и большое количество примесей, ухудшающих механические свойства. Блеск покрытий возникает за счет добавления в электролит блескообразователей либо за счет применения нестационарных режимов тока.

На свойства никелевых покрытий определенное влияние оказывает режим процесса электролиза: состав, температура, pH, плотность тока, примеси.

Температура и перемешивание. Увеличение температуры в заданных пределах способствует уменьшению внутреннего напряжения и увеличению блеска покрытий. Оптимальной считается температура 50–60°C.

При увеличении температуры выход по току никеля возрастает, т.к. вследствие ускорения процесса диффузии снижается поляризация – потенциал осаждения никеля становится более положительным. Перенапряжение водорода при этом изменяется незначительно.

Такое же влияние оказывает и перемешивание раствора, которое необходимо вести постоянно очищенным от масла и других примесей сжатым воздухом из расчета 10 л/дм³ катодной штанги в минуту.

Вместо перемешивания воздухом можно использовать циркуляцию. В этом случае систему циркуляции можно оснастить фильтрами либо кассетами с активированным углем.

Кислотность электролита (pH). Ионы никеля в электролите окружены оболочкой из дипольных молекул воды. В двойном электрическом слое часть молекул воды отрывается. Дегидратация последних молекул воды требует затрат энергии, что проявляется ростом перенапряжения, называемого химической поляризацией. При этом равновесный потенциал никеля даже при малых плотностях тока становится отрицательным. При низких значениях pH < 1-2 никель почти не осаждается, и на катоде выделяется водород. По мере увеличения pH потенциал выделения водорода становится более отрицательным и на катоде создаются условия для совместного выделения водорода и никеля. При этом доля выделения водорода тем меньше, чем выше pH. При высоких значениях pH вести осаждение никеля нельзя, т.к. начинается процесс гидролиза. Продукты гидролиза (оксид и гидроксид никеля), внедряясь в покрытие, способствуют удержанию пузырьков водорода на поверхности катода, поэтому осажденный никель становится пористым, шероховатым и темным. При очень высоких значениях pH на осаждаемых деталях хорошо заметен зеленый осадок нерастворимых солей никеля.

Твердые, напряженные осадки получают при pH > 5,5, особенно при температуре ниже 20°C. Повышение температуры приводит к некоторому снижению внутренних напряжений. Осадки, полученные при низких значениях pH, более мягки и эластичны.

При никелировании чаще всего применяются электролиты с pH 4,5-5,5. Такие электролиты имеют высокую рассеивающую способность, а осадки из них получают мелкокристаллическими.

Никелевые электролиты устойчивы в работе и при соблюдении режима работы и систематической очистке от вредных примесей могут использоваться в течение нескольких лет.

Плотность и форма тока. Увеличение плотности тока в заданных пределах способствует уменьшению внутреннего напряжения и увеличению блеска покрытий. Рабочий интервал плотностей тока тем шире, чем выше температура. При значительном завышении плотности тока покрытие из мелкокристаллического (компактного) переходит в дендритное (поршкообразное) из-за нарушения устойчивости плоского фронта роста осадка. В сульфатном электролите без добавок средняя оптимальная плотность тока составляет 2–3 А/дм², при введении блескообразователей – свыше 4 А/дм².

Перспективным в настоящее время является применение нестационарных режимов электролиза и ультразвука. Никелирование с реверсированием тока и воздействием ультразвука проводится в сульфатных электролитах. Никель может пассивироваться при анодной поляризации, поэтому осаждение необходимо проводить короткими анодными импульсами или прерывистым током. Реверсирование и прерывание тока обеспечивает получение покрытий с незначительной пористостью, малыми внутренними напряжениями и высокими защитными свойствами.

Положительное влияние оказывает последовательное применение асимметричного и постоянного тока. Осаждение постоянным током позволяет повысить блеск и твердость никелевых покрытий. Режим чередования тока $T_{пост}/T_{асимметр} = 1:3-1:2$.

Электроосаждение никеля импульсным током дает возможность получить зеркально-блестящие покрытия из обычных электролитов никелирования без применения блескообразующих добавок. Плотность тока в импульсе 25 А/дм². Полный период 0,02 с, частота 50 Гц, длительность импульса 4 мс.

Наложение ультразвука, а также совместное применение ультразвука и реверсированного тока позволяют существенно интенсифицировать процесс электроосаждения. При этом повышается допустимая плотность тока осаждения, из электролитов обычного состава получают светлые, прочные и практически беспористые осадки при весьма малых толщинах покрытия,

одновременно улучшается блеск покрытий, снижаются внутренние напряжения.

Для электролита с добавкой 2,2–4,0 г/дм³ фторида натрия можно применять режим осаждения с полным периодом 1,1 с, катодным периодом 1,0 с, анодным периодом 0,1 с, плотностью тока 10 А/дм² и температурой 50–60°C.

Для применения нестационарных режимов электролиза необходимо использовать выпрямители со специальными функциями. Такие функции есть, например, у некоторых аппаратов «Пульсар», «Flex Kraft» и других.

Катодная поляризация при осаждении никеля. Электроосаждение никеля всегда сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией, которая зависит как от состава электролита, так и от режима ведения процесса.

Катодная поляризация никеля имеет логарифмический характер. Заметная поляризация наблюдается уже при очень маленьких плотностях тока, при которых возможно выделение металла.

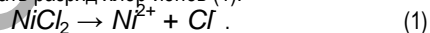
Чем выше температура, тем с меньшей поляризацией совершается выделение металла, тем круче вверх поднимаются поляризационные кривые.

Из данных Гластона следует, что в никелевых растворах катодный потенциал после достижения определенной величины (–0,57 В в исследованиях для различных однонормальных солей никеля) изменяется с дальнейшим повышением плотности тока весьма незначительно, в то время как в отсутствии ионов никеля в растворе никакого излома кривой не наблюдается.

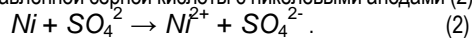
Катодная поляризация оказывает заметное влияние на структуру электролитического осадка и на равномерность распределения металла на катодной поверхности. Поэтому катодную поляризацию нужно поднимать настолько это возможно. В некоторых случаях без заметной катодной поляризации процесс тормозится.

Анодная поляризация при осаждении никеля. Широкое применение никеля в качестве покрытия в значительной степени объясняется его способностью к пассивированию. Это свойство особенно сильно сказывается на анодном растворении. При пассивировании анодов в растворе очень быстро растет содержание водорода и уменьшается концентрация никеля. Литые аноды легче растворяются, чем катаные. Часто применяют комбинированное завешивание литых и катанных анодов. Иногда рекомендуется в аноды вводить примеси других металлов, например, железа. Однако широкого применения такая технология не имеет, т.к. катодное осаждение никеля чувствительно к присутствию в электролите примесей. Поэтому используются депассиваторы, увеличивается анодная площадь для уменьшения анодной плотности тока, анодам придается более благоприятная форма. В качестве депассиваторов используются хлориды щелочных металлов или никеля.

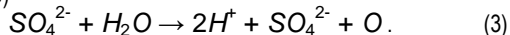
Разбирая процессы, протекающие на аноде при их пассивировании, и активирующую роль хлор-иона, Ферстер и Кригер считали, что препятствия к переходу никеля в раствор могут встречаться при наличии разряда на аноде хлор-ионов до газообразного хлора. Препятствия, нарушающие непосредственное анодное растворение никеля, могут быть преодолены, если никель будет быстро реагировать с очень низкими концентрациями хлора и заметно деполаризовать разряд хлор-ионов (1):



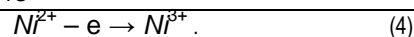
Но активное состояние на аноде будет продолжаться до тех пор, пока скорость процесса не отстанет от скорости процесса разряда хлор-ионов. При недостаточном выделении на аноде хлора роль последнего могут взять на себя сульфат-ионы, как это бывает при электролизе разбавленной серной кислоты с никелевыми анодами (2)



Реакция (2) протекает значительно медленнее, и по мере накопления сульфат-ионов у анода начинается разложение его по уравнению (3)



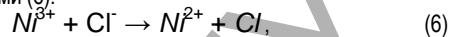
Благодаря выделению кислорода, наступает явление пассивности, и в дальнейшем будет протекать процесс (4):



Но трехвалентные ионы никеля неустойчивы, и при недостатке кислоты на аноде идет реакция (5):



Образующаяся при этом темнокоричневая перекись никеля покрывает частично анодную поверхность, делая ее неэлектропроводной, отчего рабочая анодная поверхность уменьшается, а плотность тока растет. В то же время, образующиеся ионы трехвалентного никеля могут реагировать с имеющимися в растворе хлор-ионами (6):



отчего равновесие смещается влево; пленка, состоящая из $Ni(OH)_3$, сперва разрыхляется, а затем растворяется. Вследствие увеличения рабочей поверхности плотность тока понижается и наступает активное состояние. Последнее состояние будет поддерживаться до тех пор, пока уменьшение концентрации хлор-ионов на определенных участках анодной поверхности благодаря неравномерной плотности тока снова не приведет к пассивному состоянию. Такие чередующиеся явления характеризуют переходящую пассивность. В тех случаях, когда концентрация хлор-ионов настолько мала, что она даже приблизительно не соответствует применяемой плотности тока, на аноде будет иметь место преимущественный разряд сульфат-ионов с выделением газообразного кислорода, и незначительное растворение никеля, т.е. наступает явление полной пассивности.

2. Влияние примесей на качество никелевого осадка и способы их удаления. Никелевые осадки очень чувствительны к примесям, попадающим в электролит. Эти примеси делятся на неорганические и органические.

Неорганические примеси. Пути попадания неорганических примесей в электролит следующие:

- с водой в виде солей жесткости;
- с солями и реактивами, содержащими примеси;
- от деталей, упавших на дно ванны или оставленных в ванне без тока;
- при коррозионном растворении непокрываемых участков сложнопрофильных деталей;
- в результате коррозии стенок ванны;
- из анодов;
- с катодных и анодных штанг и ловителей при чистке над электролитом;
- из подвесок;
- из предыдущей технологической ванны;
- из барботируемого воздуха.

Неорганические примеси вызывают образование хрупких растрескивающихся осадков. В присутствии меди осадки получаются шероховатыми; примеси цинка вызывают появление темных и даже черных полос. При наличии даже небольших примесей свинца образуется темное, чешуйчатое покрытие, которое легко осыпается. Из анионов наиболее вредным является NO_3^- , способствующий отслаиванию покрытий. Такие электролиты непригодны к эксплуатации. Азотная кислота попадает в электролит при недостаточной промывке деталей после травления.

Предельно допустимым является следующее содержание вредных примесей, г/дм³: $Fe < 0,1$; $Zn < 0,01$; $Cu < 0,02$; $Pb < 0,001$; $Cr < 0,04$; $Sn < 0,02$; $S < 0,005$.

Недопустимо содержание железа больше 0,1 г/дм³. При большом его содержании электролит приобретает цвет болотной зелени. Для удаления железа из электролита последний нагревается до 50–60 °C с 30 % перекисью водорода из расчета 1 мл на 1 л раствора при интенсивном перемешивании сжатым воздухом. При рабочем рН 4,4 ионы 3-валентного железа гидролизуются и выпадают в осадок. Для более полного осаждения железа электролит подщелачивают до рН 6,0 добавкой кальцинированной соды или углекислого никеля. Электролит интенсивно перемешивают 1–3 часа и отстаивают. Процесс окисления и

гидролиза железа происходит не мгновенно, поэтому фильтрацию необходимо проводить не ранее чем через 8–16 часов после введения перекиси водорода. Это необходимо ещё и для того, чтобы избыток перекиси успел разложиться.

Необходимо отметить, что совместно с железом возможно частичное окисление органических примесей и блескообразующих добавок. Окисление органических примесей желательнее, т.к. некоторые органические загрязнения лучше удаляются активированным углем. Окисление добавок нежелательно, поэтому после очистки электролита требуется корректировка по добавкам.

Цинк при содержании его более 0,01 г/дм³ осаждают добавлением мела или гидроксида кальция, доводя pH до 6,1–6,3. Осаждение ведется при интенсивном перемешивании. При этом наряду с цинком осаждаются примеси железа и меди. Содержание меди недопустимо выше 0,02 г/дм³.

Эффективным средством очистки электролита от неорганических примесей является очистной электролиз (возможно использование непрерывно работающей ячейки непосредственно в ванне) на гофрированном (гармошкой) катоде из стали, никелированной стали или из никеля. Желательно гофры делать более крупными, с таким расчётом, чтобы по ширине гофрированный катод занимал как можно больше пространства между анодами. Угол перегиба нужно сделать не менее 90°, а лучше 60° или даже 45°.

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.

Аноды завешивают на анодные штанги без чехлов из расчета 1 анод на 0,5–0,6 м штанги, на катодную штангу надевают по возможности большее число листов из гофрированной листовой стали.

Для проведения электролиза электролит подкисляют до pH 2,0–3,0, вводя разбавленную (1:5) серную кислоту. Подкисление производится для того, чтобы в процессе селективной очистки 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.

Плотность тока выбирается в зависимости от степени загрязнения электролита и, как правило, не превышает 0,1–0,2 А/дм². Увеличение плотности тока не приведёт 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 (диффузионные ограничения). 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).

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.

После окончания селективной очистки pH электролита необходимо довести до нормы. Подщелачивание электролита растворами щелочей сопряжено с опасностью выпадения гидроксидов никеля и их потерей при последующем фильтровании. Лучше подщелачивание проводить кальцинированной содой или углекислым никелем. Для снижения гидроксидообразования раствор нужно вливать тонкой струйкой при интенсивном перемешивании. Тем не менее, вероятность гидратообразования не исключается, и раствор может потерять свою прозрачность.

При последующей выдержке электролита образовавшиеся гидроксиды частично растворяются, что приведёт к увеличению pH.

Поэтому в случае помутнения раствора необходимо заканчивать подщелачивание до значения pH на 0,1–0,2 единицы меньше оптимального значения.

Растворение выпадающих гидроксидов никеля в очень малом избытке кислоты происходит очень медленно, поэтому перед фильтрацией необходимо выдержать ванну в течение нескольких часов.

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

Органические примеси. Органические загрязнители могут попадать в электролит:

- с машинным маслом из механизмов,
- при использовании новых ванн,
- при использовании лаковых покрытий,
- при случайном введении органических соединений и масел,
- из барботируемого воздуха,
- с блескообразователями и продуктами их реакции в электролите,
- от ПВХ материалов,
- с непроваренных анодных чехлов.

Органические соединения вызывают образование питтинга, хрупкость и шероховатость покрытий. При загрязнении электролита органикой получить блестящие осадки невозможно.

Для удаления органических примесей в ванну вводят активированный уголь из расчета 2–3 г/дм³ и фильтруют электролит 3–4 раза через этот слой.

Фильтрацию проводят на плотной, проваренной в разбавленной соляной или серной кислоте ткани (1–2 часа) с использованием активированных углей. Пропускная способность фильтра должна составлять не менее 2–3 объемов в электролита в час. Фильтр рассчитывают так, чтобы максимально допустимое давление (для данного фильтра) достигалось не раньше, чем через 1 день после начала работы. Количество угля не должно превышать 200–400 г на 1 м² поверхности фильтра. Эффективна трех-, четырехкратная обработка электролита 2–3 г/дм³ угля. Фильтрация улучшается при добавлении к электролиту 1–3 г/дм³ кизельгура.

Перед применением свежего активированного угля его необходимо обработать 0,1 М раствором HCl или серной кислотой (1:5). Дело в том, что уголь имеет сильно щелочную реакцию и при контакте с электролитом никелирования происходит моментальное заполнение пор угля гидроксидами никеля. В результате уголь полностью теряет адсорбционную способность.

Отдельно здесь следует отметить, что в электролите с блескообразователями ионов щелочных металлов (натрий, калий, магний) не должно быть совсем, хотя они и вводятся, зачастую, для увеличения электропроводности раствора. Причина в том, что при электроосаждении никеля одновременно происходит разряд ионов водорода (определяющих кислотность электролита). При уменьшении концентрации ионов водорода в прикатодном слое происходит подщелачивание этого слоя, т.е. его pH увеличивается. Наличие в электролите ионов натрия облегчает и ускоряет процесс образования щелочи – NaOH. В конечном счете, достигается pH гидроксидообразования, когда в прикатодном слое образуются гидроксиды никеля Ni(OH)₂, которые включаются в осадок и ухудшают качество покрытий.

При работе с никелевыми электролитами необходимо соблюдать следующие правила: ванны подготавливают заранее; катодные и анодные штанги тщательно чистят; системы перемешивания и фильтрации включают предварительно; детали загружают быстро. Запрещаются выключение тока, изъятие подвесок для осмотра, а также корректирование pH во время электролиза. Касаться деталей можно только в резиновых перчатках, иначе образуются непокрытые места. Подвесные крюки к анодам должны быть изготовлены из меди или железа, изолированного пластмассой.

Электролиты никелирования корректируются по данным химического анализа не реже двух раз в месяц. Содержание хлорида никеля в электролите определяют объемным argentометрическим методом, количество сульфата никеля и борной кислоты спектральным анализом. Общий никель определяется спектрофотометрическим методом, pH электролита контролируют ежедневно с использованием pH-метров.

3. Электрохимическое осаждение никелевых и композиционных покрытий, содержащих диоксид кремния. Для лучшей адгезии никелевых покрытий к поверхности алюминия на него предварительно электрохимически был нанесён медный подслоя. Для получения подслоя был использован электролит меднения, рецептура которого приведена в таблице 3.

Таблица 3. Состав электролита меднения

| Компонент | Содержание в электролите, г/дм ³ |
|---------------------------|---|
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 50 |
| $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ | 220 |
| $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ | 15 |
| $NaNO_2$ | 15 |

Осаждение осуществлялось при температуре 60°C, плотность тока на катоде i_k составляла 60 А/м², pH электролита 6,5. Подготовка алюминия к меднению осуществлялась по стандартной методике предварительной обработкой поверхности в 10%-м растворе гидроксида натрия при температуре 60°C в течение 15 с. При этом происходит травление поверхности алюминия с бурным выделением пузырьков водорода, очищающих металл от поверхностных загрязнений. После этого подложки немедленно промывали в холодной дистиллированной воде и осветляли в 15 %-м растворе азотной кислоты при температуре 20°C.

После осаждения медного подслоя образцы промывали дистиллированной водой и промокали фильтровальной бумагой. Медный подслоя образует равномерное бездефектное покрытие с высокой адгезией к алюминию. Алюминий с осажённым медным подслоем перед нанесением слоя никеля выдерживался в течение 24 ч при температуре 20°C.

Перед нанесением финишного никелевого слоя образцы обезжиривали в течение 30 с при температуре 60°C в растворе на основе неионогенного поверхностно-активного вещества, Na_2CO_3 и Na_3PO_4 , затем погружали в полирующий травящий раствор на основе смеси фосфорной, уксусной и азотной кислот с добавкой тиомочевины и промывали в дистиллированной воде при 20°C. Осаждение финишного никелевого слоя осуществлялось с помощью электролита, рецептура которого приведена в таблице 4.

Таблица 4. Состав электролита никелирования

| Компонент | Содержание в электролите, г/дм ³ |
|----------------------|---|
| $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ | 250 |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | 40 |
| H_3BO_3 | 40 |

На первой стадии исследования были осаждены никелевые покрытия из электролитов, составы которых приведены в таблице 1. Осаждение покрытий осуществляли при температуре 60°C, плотность тока составляла $i_k=20$ А/дм². Для предотвращения пitting образцы периодически встряхивали.

Дополнительно в состав электролита при интенсивном механическом перемешивании вводили мелкодисперсный диоксид кремния *Aerosil 200 (Evonik)* в количестве 0,1 %, 0,2 % и 0,3 масс.%. Характеристики диоксида кремния приведены в таблице 5.

Таблица 5. Свойства мелкодисперсного диоксида кремния

| Показатель | Значение |
|---|----------|
| Удельная площадь поверхности, м ² /г (метод БЭТ) | 200 |
| Средний размер первичных частиц, нм | 12 |
| Насыпная плотность, г/дм ³ | 50 |

| | |
|---|-----------|
| Содержание SiO_2 в прокаленном продукте, % | 99,8 |
| Содержание влаги, % | менее 1,5 |
| Водородный показатель (pH) 4 % водной вытяжки | 4,2 |

Покрытия, полученные при введении в электролит мелкодисперсного диоксида кремния, несколько более матовые, чем покрытия чистого никеля. Это можно объяснить включением частиц SiO_2 в слой никеля. Выход по току для полученных образцов составляет 92–94 %, что несколько выше, чем для чистых никелевых покрытий (90 %), что также может быть частично объяснено увеличением массы покрытия за счёт включения диоксида кремния.

4. Статические коррозионные испытания чистых никелевых и композиционных покрытий, содержащих диоксид кремния. Введение нанодисперсного SiO_2 даёт незначительное увеличение стойкости никелевого покрытия при статическом испытании в 0,1 М растворе серной кислоты и в 0,5 М растворе сульфата натрия.

Образцы покрытий, содержащие SiO_2 по сравнению с чистым никелем проявили себя более стабильными в растворе серной кислоты в течение 21 сут. статических испытаний. При проведении испытаний в растворе сульфата натрия отмечено образование продуктов коррозии на всех образцах. Продукты коррозии не удаляли с образцов во избежание повреждения покрытий и нарушения их целостности. Увеличение массы образцов в растворе сульфата натрия объясняется накоплением продуктов коррозии. В 0,1 М растворе серной кислоты наблюдается потеря массы уже после 1 сут. испытаний.

Лучшие результаты статических испытаний образцов в 0,1 М растворе серной кислоты и в 0,5 М растворе сульфата натрия были получены для образцов с содержанием 0,3 % SiO_2 в электролите.

5. Потенциодинамические коррозионные испытания чистых никелевых и композиционных покрытий, содержащих диоксид кремния. Анодные потенциодинамические кривые записывали с помощью потенциостата-гальваностата «P-8S» (ООО «Элинс») без перемешивания, используя плоские образцы размером 10×10×1,5 мм с изолированными боковыми и задней поверхностями. Потенциалы измеряли с помощью насыщенного хлорсеребряного электрода с последующим пересчётом на нормальную водородную шкалу. В качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод. Скорость развёртки потенциала составила 50 мВ/с.

Проведённые исследования показали, что для чистого никеля в 1 М серной кислоте при 20°C в области потенциалов от –0,3 до 0,0 В наблюдается восстановление водорода (рисунок 1). При дальнейшем увеличении потенциала происходит резкое увеличение анодного тока, достигающего максимального значения в 300 мА/см² при потенциале +0,15 В. При дальнейшем увеличении потенциала наступает снижение плотности тока до значений 100–30 мА/см². В области потенциалов от +0,5 до +1,1 В наблюдается область пассивации чистого никеля в 1 М растворе H_2SO_4 . В этом случае снижение плотности тока может быть обусловлено образованием на поверхности никеля беспорядочного сплошного мономолекулярного оксидного слоя, состоящего из NiO . При потенциалах выше +1,1 В плотность тока снова начинает увеличиваться и происходит растворение металла. Подобное явление может быть связано с окислением NiO до NiO_2 , ростом толщины оксидного слоя и его последующим разрыхлением.

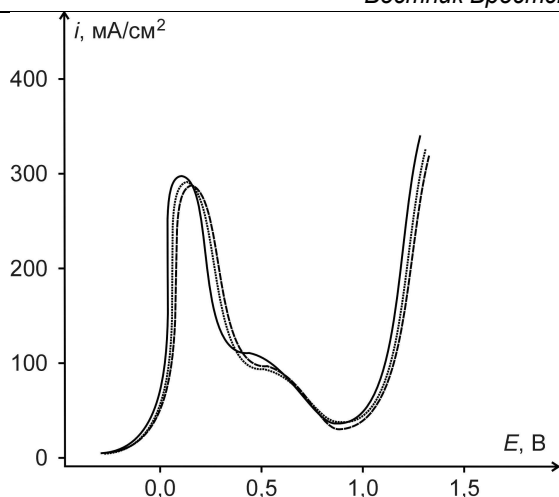


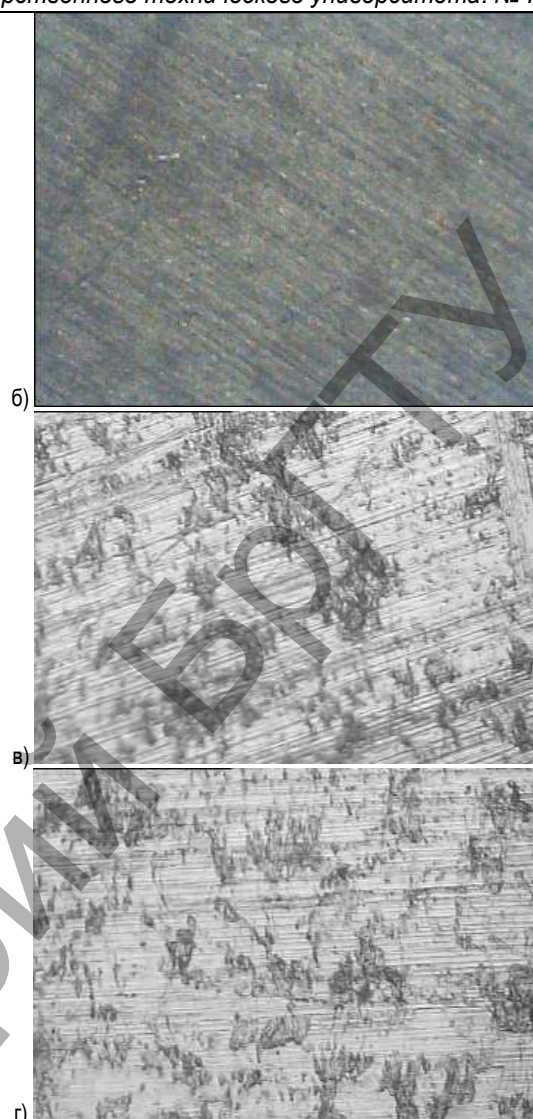
Рис. 1. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые в 1 М H_2SO_4

Скорость развёртки – 50 мВ/с (— – чистый никель, – никель, полученный из электролита, содержащего 0,1 масс. % SiO_2 , --- – никель, полученный из электролита, содержащего 0,3 масс. % SiO_2)

При исследовании образцов композиционного покрытия, полученных из электролита никелирования с содержанием 0,1 масс. % SiO_2 (образец № 1) и 0,3 масс.% SiO_2 (образец № 2) можно заметить следующие закономерности. Во-первых, с появлением в составе электролита диоксида кремния происходит смещение в область более положительных потенциалов (на 0,05 В) начального участка растворения металлического покрытия. При этом также уменьшается значение тока коррозии до 270–280 мА/см². Во-вторых, несколько увеличивается область пассивации и уменьшаются соответствующие ей токи. Второй участок растворения металлического покрытия смещается на 0,05 В в область больших значений.

6. Исследование состояния поверхности. Исследование структуры поверхности полученных гальванических покрытий было проведено с помощью микрофотографирования на металлографическом микроскопе МКИ-2М-1 ПЛАНАР в диапазоне увеличения 125–1000 крат.

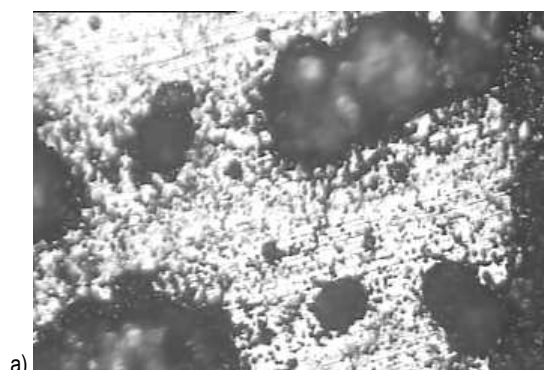
Значительные различия между образцами чистого никеля и композиционных покрытий $Ni-SiO_2$ установлены не было (рисунок 2).

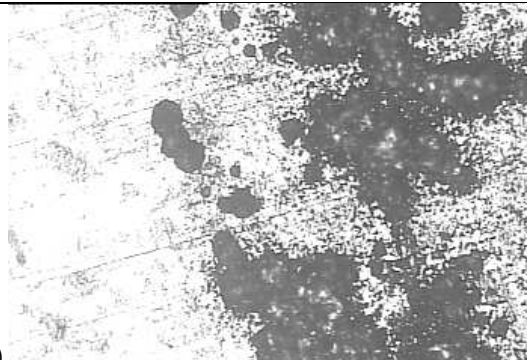


а и в – чистый никель, увеличение в 125 и 500 раз, б и г – никель, полученный из электролита, содержащего 0,3 масс. % SiO_2 увеличение в 125 и 500 раз

Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов покрытий

Образцы, которые были подвергнуты статическим коррозионным испытаниям, также не имеют значительных различий во внешнем виде. После 24 ч выдержки образцов 0,1 М растворе серной кислоты на их поверхности наблюдается образование участков травления, однородность покрытия нарушается (рисунок 3).





б)

а – чистый никель, увеличение в 500 раз, б – никель, полученный из электролита, содержащего 0,3 масс. % SiO_2 увеличение в 500 раз

Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов покрытий после статических испытаний в 0,1 М растворе серной кислоты в течение 24 ч

Заключение

1. Определены условия получения композиционных покрытий Ni-SiO_2 электрохимическим осаждением из сульфатного электролита на алюминий с медным подслоем. Содержание нанодисперсных частиц SiO_2 составляло 0,1–0,3 % от массы электролита.
2. Введение нанодисперсного SiO_2 даёт незначительное увеличение стойкости композиционного никелевого покрытия при статическом испытании в 0,1 М растворе серной кислоты и в 0,5 М растворе сульфата натрия.
3. Результаты потенциодинамических испытаний показывают незначительное увеличение коррозионной стойкости композиционного никелевого покрытия в растворе серной кислоты: происходит смещение в область более положительных потенциалов начального участка растворения покрытия, уменьшается значение тока коррозии, несколько увеличивается область пассивации.
4. Исследования структуры поверхности покрытий с помощью микрофотографирования на металлографическом микроскопе не выявило значительных различий между образцами чистого никеля и композиционных покрытий Ni-SiO_2 .

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний: ГОСТ 9.913-90.
2. Строкач, П.П. Коррозионная стойкость алюминийсодержащих сплавов при полном и переменном погружении в

- пирофосфатный электролит / П.П. Строкач, Н.П. Яловая [и др.] // Вестник БрГТУ. – 2011. – № 4(70): Машиностроение. – С. 63–66.
3. Справочник химика: в 6 т. / Редкол. Б.П. Никольский (гл. ред.) [и др.] – Л.: Гос. научн.-техн. изд-во., 1962-1966. – 2-е изд., перераб. и доп. – Т. 5. – С. 862–864.
4. Семёнова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семёнова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семёновой. – М.: Физматлит, 2002. – С. 200-203.
5. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
6. Голубев, А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов / А.И. Голубев. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 86 с.
7. Акимов, Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г.В. Акимов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 224 с.
8. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1969. – 512 с.
9. Палеолог, Е.Н. Электродные потенциалы алюминия с защитной пленкой разной толщины / Е.Н. Палеолог, Г.В. Акимов. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 160 с.
10. Акимов, Г.Б. Электрохимическое поведение алюминия в растворах с различными анионами / Г.Б. Акимов, Е.Н. Палеолог. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 220 с.
11. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. – М.: Наука, 1962. – 368 с.
12. Кабанов, Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. – М.: Наука, 1984. – 198 с.
13. Лукашев, Е.А. Электрохимическая коррозия / Е.А. Лукашев, Г.Н. Лукашева, И.П. Соколов. – М.: МГУС, 2002. – 68 с.
14. Герасимов, В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов. – М.: Металлургия, 1967. – 468 с.
15. Томашов, Н.Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 188 с.
16. Фомин, Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов / Г.С.Фомин. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 443 с.
17. Фрейман, Л.И. Коррозия металлов // Химическая энциклопедия: в 5 т. / Редкол. И.Л. Кнунянц [и др.] – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 952–956.
18. Рачев, Х. Стефанова. Справочник по коррозии: пер. с болг. / Перевод С.И. Нейковского; под ред. Н.И. Исаева. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
19. Строкач, П.П. Оценка коррозионной стойкости алюминий содержащих сплавов в пирофосфатных электролитах / П.П. Строкач, Т.Н. Воробьева, Н.П. Яловая, С.В. Басов, А.П. Головач // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: сборник материалов Республ. науч.-техн. семинара, Минск, 6–7 декабря 2011 г. / БГТУ. – Минск, 2011. – С. 98–101.

Материал поступил в редакцию 11.02.14

STROKACH P.P., YALOVAYA N.P., BASOV S.V., HALETSKY V.A., TUR E.A., GOLUB N.M. Electrochemical sedimentation of the nickel and composite coverings containing dioxide of silicon

Conditions of receiving composite coverings of Ni-SiO_2 by electrochemical sedimentation from sulphatic electrolyte on aluminum with a copper underlayer are defined. The maintenance of nanodisperse particles of SiO_2 made 0,1–0,3% of the mass of electrolyte. Results of researches are confirmed with potentiostatically and potentiodynamically corrosion tests of the pure nickel and composite coverings containing dioxide of silicon.

УДК 621.791.92

Константинов В.М.

БОРСОДЕРЖАЩИЙ СПЛАВ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ НАПЛАВКОЙ ИНСТРУМЕНТА ГОРЯЧЕШТАМПОВОЙ ОСНАСТКИ

Введение. Горячештамповый инструмент, работа в жестких условиях, обладает относительно низким ресурсом. Традиционными

направлениями повышения долговечности инструмента являются нанесение упрочняющих, защитных покрытий. Известно, что одним