

Винахід відноситься до області гальваностегії, зокрема, до нанесення нікелевих покриттів на вироби з алюмінієвих сплавів з метою збільшення їхньої корозійної стійкості і додання функціональних властивостей, наприклад, стійкості до стирання.

Відомі способи безпосереднього нікелювання виробів з алюмінію і його сплавів з електролітів, що містять окислювачі, зокрема, з електроліту, який містить іони амонію, складу, г/даг[1, с.249]:

Нікелю сульфат	100
Натрію хлорид	15
Амонію персульфат	30
Натрію ацетат	10
Температура електроліту	18-25°C
густина струму	100-300А/м ² .

Однак зчеплення покриття з основою незадовільне, для забезпечення міцного зчеплення у всіх випадках безпосереднього нікелювання необхідна наступна термообробка при температурі 220°C протягом 0,5-1,5год., а ця операція зв'язана з використанням додаткового устаткування, витратами електроенергії і перемонтажем оброблюваних деталей. Крім того, термообробка не дозволяє цілком автоматизувати процес нанесення покриття.

Відомі способи нікелювання деталей з алюмінієвих сплавів, що включають попередню обробку в розчинах, які містять солі важких металів, хімічне й електрохімічне осадження проміжних шарів металів, хімічне й електрохімічне оксидування [2, с.402-417]. Ці способи дозволяють одержувати покриття, придатні для експлуатації в легких і середніх умовах, нікелеве покриття має більш міцне зчеплення з основою, Однак технологічні процеси трудомісткі, оскільки способи передбачають кілька операцій, на готування використуваних у додаткових операціях розчинів затрачаються хімікати, а промивні води і відпрацьовані розчини необхідно знешкоджувати.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [2, с.406], по якому вироби зі сплавів алюмінію після травлення у флуорвмісному розчині (алюміній і його сплави - 10-15 с у 10%-ному розчині плавикової кислоти, ливарні алюмінієві сплави - у суміші 3:1 азотної і плавикової концентрованих кислот)

1) обробляють у розчині №1:

соляна кислота (густиною 1,19 г/см ³), %	50
вода, %	50
марганцю сульфат, г/дм ³	9-10;

2)осаджують щігар нікелю в електроліті №2> г/дм³:

нікелю сульфат	142
магнію сульфат	75
амонію хлорид	15
борна кислота	15,

густина струму 150А/м²; час осадження 10хв.;

3) піддають термообробці при температурі 100°C;

4) активують поверхню з підшаром у водному розчині соляної кислоти з наступною анодною обробкою у 20-25%-ій сірчаній кислоті при густині струму 700-1500А/м²;

5) осаджують основне покриття, наприклад, нікелеве з основного сірчанокислового електроліту №3 складу, г/дм³:

нікелю сульфат	170
натрію хлорид	12
борна кислота	30
натрію сульфат	45
магнію сульфат	30

густина струму 50-200А/м²;

6) очищають розчин ванни уловлювання від іонів нікелю реагентним, електрохімічним, іонообмінним або іншим методом.

Отримане цим способом нікелеве покриття відрізняється дуже міцним зчепленням з основою. Однак це досягається за допомогою витрат на додаткові розчини (крім основного сірчанокислового електроліту, - на розчин для травлення із сіллю марганцю, електроліт для нанесення підшару нікелю, розчин для активування нікелевої поверхні після термообробки) з їхньою регенерацією або знешкодженням після відпрацьовування, а також великої кількості операцій, у тому числі операції термообробки, для якої необхідне устаткування, витрати електроенергії і перемонтаж деталей.

Задачею, розв'язуваною даним винаходом, є економія матеріалів, а також спрощення технологічного процесу за рахунок скорочення кількості операцій.

В основу винаходу покладена задача створення способу нікелювання алюмінієвих сплавів, що включає електролітичне нанесення підшару нікелю з електроліту, що містить амоні-іони, і наступне нікелювання в основному електроліті.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким електролітичне нанесення підшару нікелю здійснюють у розчині ванни удавлювання основного електроліту нікелювання, додатково вводять аміак у кількості 3-4г/дм³, використовують оксиднікелеві аноди при густині струму 100-300А/м² і підтримують концентрацію іонів нікелю в розчині 2-3г/дм³.

Процес здійснюють у такий спосіб.

Деталі з алюмінієвого сплаву травлять у флуорвмісному розчині (алюміній і його сплави - 10-15 з у 10%-ному розчині плавикової кислоти, ливарні алюмінієві сплави - у суміші 3:1 азотних і плавикової концентрованих кислот), завантажують у розчин ванни уловлювання, що містить 2-3г/дм³Ni²⁺, 15-20г/дм³ амонію сульфату, 3-4г/дм³ аміаку й інші компоненти основного електроліту нікелювання, що уловилася у ванні уловлювання, - у

концентрації 10-100% від їхньої концентрації в основному електроліті. Катодна густина струму 30-70А/м². Аноди оксиднонікелеві, анодна густина струму 100-300А/м². Покриття осаджують протягом 15-20 хвилин. При нагромадженні іонів нікелю 2,5-3г/дм³ покриття осаджують протягом 17-20 хвилин при анодній густині струму 200-300А/м², при зниженні концентрації іонів нікелю до 2-2,5г/дм³ час осадження підшару - 15-17 хвилин, а анодна густина струму - 100-200А/м². Потім на деталі наносять основний шар нікелю з основного електроліту, наприклад, стандартного сірчанокислового складу №3, г/дм³:

нікелю сульфат	170
натрію хлорид	12
борна кислота	30
натрію сульфат	45
магнію сульфат	30,
катодна густина струму	50-200А/дм ² ;

і промивають спочатку в розчині ванни уловлювання, тобто, у ванні для нанесення підшару нікелю, потім у ваннах промивки.

При виконанні сукупності зазначених операцій (підтримка концентрації іонів нікелю на рівні 2-3г/дм³, введення в розчин ванни уловлювання додатково аміаку в сполученні з використанням оксиднонікелевих анодів при густині струму 100-300А/м²) експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися, при нанесенні підшару нікелю дозволяють забезпечити його відмінне зчеплення з основою з алюмінієвих сплавів (за рахунок виділення нікелю при більш негативних потенціалах, чим з відомих електролітів нікелювання) без попередньої обробки в розчині солі марганцю і додаткової термообробки покриття з операцією активування, що вимагається після неї. Це спрощує технологічний процес.

Реалізація пропонованого способу виробляється на стандартному устаткуванні при сполученні операцій нанесення підшару нікелю й очистки розчину ванни уловлювання від іонів нікелю шляхом їхнього електролітичного вилучення, завдяки чому заощаджуються хімікати для електроліту і знижується витрата нікелевих анодів.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що нанесення підшару нікелю здійснюють з аміачного електроліту, у якому утворюються комплекси складу, який відрізняється від відомих електролітів, оскільки пропонований розчин розведений по іонах нікелю (2-3г/дм³, а не 142г/дм³), не має надлишку вільного аміаку і є лужним (рН 8,5-9,0, у відмінність від використовуваних у промисловості для нанесення нікелевих покриттів кислих електролітів, рН яких знаходиться в діапазоні 3,5-6,5). Це забезпечує виділення нікелю на поверхні алюмінієвих сплавів у компактному вигляді, при міцному зчепленні з основою. Крім того, як аноди використовують оксиднонікелеві, тоді як при нанесенні нікелевих покриттів використовують нікелеві аноди. Застосування оксиднонікелевого аноду (і саме при густині струму 100-300А/м²) обмежує надходження іонів нікелю в розчин ванни уловлювання і побічних реакцій окислювання іонів амонію або нікелю, що порушують стабільність процесу, який безпосередньо відбиває на якості одержуваних у ванні уловлювання покриттів. Сполучення складу розчину з матеріалом використовуваного анода і густиною струму при його експлуатації і дозволяє забезпечувати сталість властивостей електроліту в процесі експлуатації і стабільність очистки розчину ванни уловлювання від іонів нікелю в процесі осадження міцно зчепленого нікелевого підшару з основою з алюмінієвих сплавів без додаткових операцій підготовки і термообробки й в умовах економії матеріалів.

Відомий і спосіб очистки промивних вод від іонів нікелю електролітичним його вилученням у розчині ванни уловлювання, у яву додатково вводять іони амонію [4]. Однак не відоме введення в розчин ванни уловлювання й аміаку, а саме його введення в сполученні з іншими ознаками забезпечує міцне зчеплення нікелевого підшару з основою з алюмінієвих сплавів. Крім того, електроліз у відомому способі очистки від іонів нікелю здійснюють з нікелевими катодами і діоксидмарганцевими анодами. Завдяки ж використанню в пропонованому винаході катода з алюмінієвих сплавів (замість нікелевих по відомому способі очистки) підвищується на 10-20% вихід нікелю за струмом. Крім того, у пропонованому винаході використовуються оксиднонікелеві аноди, оскільки застосування діоксидмарганцевих анодів приводить до нагромадження продуктів окислювання в аміачному розчині ванни уловлювання електроліту нікелювання, які негативно позначаються на якості зчеплення підшару нікелю з основою з алюмінієвих сплавів.

Саме виконання сукупності всіх ознак (електролітичне нанесення підшару нікелю здійснюють у розчині ванни уловлювання основного електроліту нікелювання, додатково вводять аміак у кількості 3-4г/дм³, використовують оксиднонікелеві аноди при густині струму 100-300А/м² і підтримують концентрацію іонів нікелю в розчині 2-3г/дм³) дозволяє забезпечити міцне зчеплення підшару з основою без попередньої обробки в розчині солі марганцю і наступної термообробки ігри використанні хімікатів, що виносяться виробами, які промиваються, з основного електроліту, що встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади) і що забезпечує економію матеріалів і спрощення технологічного процесу.

При зменшенні концентрації іонів нікелю в розчині ванни уловлювання нижче 2г/дм³ падає катодний вихід за струмом, збільшення концентрації іонів нікелю понад 3г/дм³ призводить до погіршення зчеплення нікелевого підшару з основою, а також недоцільно через збільшення виводу іонів нікелю в стічні води.

При використанні амонія сульфату в кількості менш 15г/дм³ порушується хімічна стійкість розчину, більш 20г/дм³ - знижується вихід нікелю за струмом.

Введення аміаку в концентрації менш 3г/дм³ не дозволяє одержувати якісне зчеплення нікелевого підшару з основою з алюмінієвих сплавів, більш 4г/дм³ недоцільно, тому що органолептично виявляється вільний аміак.

Використання оксиднонікелевих анодів при густині струму нижче 100А/м² приводить до невиправданого збільшення витрати анодного матеріалу, оскільки оксиднонікелевий анод при цих умовах розчиняється з високим виходом за струмом, а це приводить до збільшення концентрації іонів нікелю в розчині ванни уловлювання і необхідності збільшувати час нанесення підшару нікелю, Підвищення анодної густині струму 300А/м² приводить до появи в розчині ванни уловлювання продуктів окислювання, що негативно впливають на

якість зчеплення нікелевого підшару з основою з алюмінієвих сплавів.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально границь параметрів електролізу є істотно необхідним для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності".

Приклад 1 (див. табл.)

Зразки з алюмінієвого сплаву АЛ9 (площа поверхні 5см^2) нікелюють у такий спосіб (спосіб-прототип): після травлення 10-15 с у 10%-ному розчині плавикової кислоти зразки, обробляють у розчині №1, потім осаджують підшар нікелю в електроліті №2 при густині струму $1,5\text{А/дм}^2$ протягом 10хв., термооброблюють при температурі 100°C протягом 1 години, активують зразки з у 20%-ом розчині соляної кислоти і 20-25%-ому розчині сірчаної кислоти при анодній густині струму 1000А/м^2 , після чого осаджують нікелеве покриття з основного електроліту №3 при катодній густині струму 150А/м^2 протягом 1,5 годин. З розчину ванни удавлювання, у якій промивають зразки після осадження нікелевого покриття вилучають нікель у вигляді гідроксиду або електролізом.

Приклад 2 (див. табл.)

Зразки зі сплаву АЛ9 після травлення в суміші 3:1 азотних і плавикової концентрованих кислот осаджують підшар нікелю в електроліті №2 при густині струму $1,5\text{А/дм}^2$ протягом 10хв., термооброблюють при температурі 100°C протягом 1 години, активують зразки у 20%-ому розчині соляної кислоти і 20-25%-ому розчині сірчаної кислоти при анодній густині струму 100А/м^2 після чого осаджують нікелеве покриття з основного електроліту №3 при катодній густині струму 150А/м^2 протягом 1,5 годин. Промивають спочатку в розчині ванни уловлювання, потім у ваннах промивання. З розчину ванни уловлювання вилучають нікель електролізом.

Приклад 3 (див. табл.)

Зразки зі сплаву АЛ9 нікелюють за прикладом 1, виключивши операцію термообробки при 100°C .

Приклади 4-6 (див. табл.)

Зразки з алюмінієвого сплаву АЛ9 (площа поверхні 5см^2) нікелюють у такий спосіб. Зразки травлять у суміші 3:1 азотної і плавикової концентрованих кислот, завантажують у розчин ванни уловлювання складу, приведенного в таблиці. Аноди оксиднонікелеві. Потім на них наносять основний шар нікелю з основного електроліту №3 при густині струму 150А/м^2 і промивають спочатку в розчині ванни уловлювання, тобто, у ванні для нанесення підшару нікелю, потім у ваннах промивання.

Таблиця

Параметри і показники процесу нанесення підшару нікелю на алюмінієві сплави

Параметри і показники процесу	№ приклада										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Склад електроліту, г/дм ³ :	Електроліт №2			Розчин ванни уловлювання							
Ni ²⁺	-			2	3	2,5					
амонію сульфат	-			15	20	17,5					
аміак	-			3	4	3,5	-	3,5	3,5	3,5	
компоненти електроліту №3 (крім Ni ²⁺), % від вихідної концентрації	-			10	100	55					
Час осадження, хв.	10			15	20	17					
pH	5,5			8,58	9,0	8,75	5,7	8,75	8,75	8,75	8,75
Так, А/м ²	100			100	300	200					
Дк, А/м ²	150			30	70	50					
Міцність зчеплення, % *)	0	20	35	0	0	0	30	25	0-10	0-20	0

*) Міцність зчеплення визначають методом термоудара (300°C) з констатацією площі поверхні, що відшарувалась, %

Приклад 7 (див. табл.)

Нікелювання зразків зі сплаву АЛ9 роблять за прикладом 6, але без введення в розчин ванни уловлювання аміаку. У процесі електролізу в розчині ванни уловлювання накопичуються іони нікелю, він каламутніє.

Приклад 8 (див. табл.)

Нікелювання зразків зі сплаву АЛ9 роблять за прикладом 6, але без введення в розчин ванни уловлювання аміаку. Значення pH розчину 8,75 досягають уведенням гідроксида калію. На катоді спостерігається включення гідроксида нікелю.

Приклад 9 (див. табл.)

Нікелювання зразків зі сплаву АЛ9 роблять за прикладом 6, але з використанням нікелевого анода У процесі електролізу в розчині ванни уловлювання накопичуються іони нікелю, електроліт каламутніє. Згодом на зразки зі сплаву АЛ9 осаджуються покриття, усе гірше зчеплені з основою.

Приклад 10 (див. табл.)

Нікелювання зразків зі сплаву АЛ9 роблять за прикладом 6, але з використанням титандіоксидмарганцевого анода. Згодом на зразки зі сплаву АЛ9 осаджуються покриття, усе гірше зчеплені з основою. Падає катодний вихід за струмом.

Приклад 11 (див. табл.)

За прикладом 6 нікелюють зразки з алюмінієвого сплаву Д16. Зразки труть у суміші азотної і фтористоводневої кислот, узятих у співвідношенні 25:1, завантажують у розчин ванни уловлювання складу, приведеного в таблиці. Аноди оксиднікелеві. Потім на них наносять основний шар нікелю з основного електроліту №3 при густині струму 150 A/m^2 і промивають спочатку в розчині ванни уловлювання тобто, у ванні для нанесення підшару нікелю, потім у ваннах промивання.

Таким чином, зіставлення даних, приведених у прикладах, показує що запропонований спосіб забезпечує одержання міцно зчеплених з алюмінієвими сплавами нікелевих покриттів при економії матеріалів і спрощенні технологічного процесу за рахунок скорочення кількості операцій. При цьому:

а) зменшується кількість технологічних операцій при гальванічній обробці алюмінієвих сплавів (скорочується операція травлення в розчині солі марганцю, термообробки й активування, а також сполучаються операції нанесення підшару нікелю й очистки розчину ванни уловлювання від іонів нікелю);

б) скорочується кількість одиниць використовуваного устаткування (немає необхідності в печі для термообробки і додаткових ємкостей для операцій травлення в розчині солі марганцю, хімічного активування в соляній кислоті, електрохімічного активування в сірчаній кислоті і для очистки розчину ванни уловлювання від іонів нікелю) і виробничої площі;

в) підвищується ефективність катодного процесу електрохімічної очистки розчину ванни уловлювання від іонів нікелю за рахунок збільшення виходу нікелю за струмом при виділенні на сплаві алюмінію в порівнянні з його виділенням на нікелі і стабілізації процесу за рахунок відповідності площі поверхні, на яку осаджується підшар нікелю і якої вноситься основний електроліт у ванну уловлювання;

г) полегшується технологічний контроль за складом розчину ванни уловлювання (за рахунок точної відповідності площі поверхні, що вноситься у ванну уловлювання іони нікелю з основного електроліту, і поверхні, на яку наноситься підшар нікелю).

Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена зниженням витрат на зближення й оплату виконання меншої кількості операцій, економією хімікатів (немає необхідності в розчині №1, розчинах активування, нікельвмісних сполуках і електропровідних складових розчину ванни уловлювання), матеріалів (за рахунок економії нікелевих анодів для осадження підшару нікелю, оскільки поповнення концентрації іонів нікелю в розчині здійснюється за рахунок уловлювання основного електроліту, відсутності необхідності в титандіоксидмарганцевих анодах і нікелевих катодах для очистки розчину ванни уловлювання від іонів нікелю) і електроенергії (за рахунок відсутності операції термообробки і сполучення операції очистки розчину ванни уловлювання нікелю з операцією нанесення підшару нікелю).

Джерела інформації:

1. Инженерная гальванотехника в приборостроении. Под. ред. д-ра техн. наук Гинберга А.М., М: Машиностроение, 1977. - 512.

2. Гальванотехника: справочн. изд. / Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. и др. М.: Металлургия, 1987. - 736.

3. Байрачний Б.Л., Трубікова Л.В. та ін. Спосіб вилучення металів з промислових вод гальванічних виробництв // Патент України №14926А від 30.06.1997.