



УКРАЇНА

(19) UA (11) 79556 (13) C2
(51) МПК (2006)
C25D 3/56
C25D 5/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЗАХИСНО-ДЕКОРАТИВНИХ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТЬ

1

(21) а200509969
(22) 24.10.2005
(24) 25.06.2007
(46) 25.06.2007, Бюл. № 9, 2007 р.
(72) Трубінова Лариса Валентинівна, Байрачний Борис Іванович, Савченко Валерія Олегівна, Майзеліс Антоніна Олександрівна
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
(56) SU, 882417, 15.11.1981
SU, 1520150, A1, 07.11.1989
SU, 1076492, A1, 28.02.1984
RU, 94004210, A, 12.10.1994
RU, 2171316, C2, 27.07.2001
BG, 30413, 15.06.1981
US, 20010001436, A1, 24.05.2001
Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами.- М.: Химия.- 1979.- С. 246-293

2

Eisher S. Electroplating Accompanied by Controlled Abrasion of the Plate//Plating.- 1971.- V. 58.- №10.- P. 993-996

(57) Спосіб одержання захисно-декоративних багат шарових покриттів на сталевих виробах, що включає нанесення мідно-нікелевого підшару і електроосадження мідного і нікелевого покриттів із сірчаноокислих електролітів, який відрізняється тим, що мідно-нікелевий підшар наносять у ванні уловлювання сірчаноокислих електролітів міднення і нікелювання при катодній густині струму 30-40 А/м² з періодичним включенням перемішування на 2-5 хвилин і тривалості електролізу без перемішування 1,5-2,5 хвилини, у розчині ванни уловлювання підтримують вміст іонів міді 0,02-0,025 М, іонів нікелю - 0,05-0,07 М і додатково вводять суміш (NH₄OH + (NH₄)₂SO₄) у кількості, що забезпечує мольне відношення іонів амонію до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5) : 1 і рН електроліту 8,5-9,5.

Винахід відноситься до області гальваностегії. Зокрема, до одержання багат шарових мідь-нікель або мідь-нікель-хром захисно-декоративних покриттів на сталевій основі по підшару.

Відомі способи одержання багат шарових захисно-декоративних покриттів на сталевих виробах, що включають міднення і нікелювання [1]. Процес міднення включає електролітичне нанесення підшару міді товщиною 3мкм із комплексного електроліту, наприклад, ціаністого або пірофосфатного, міднення в більш продуктивному сірчаноокислому електроліті і нікелювання в сірчаноокислому електроліті. Промивні води після всіх трьох процесів знешкоджують, вилучають метали у виді шламу станцій нейтралізації, або в складі елюата іонообмінних установок, або продукту електрохімічної обробки й ін. Способи забезпечують експлуатацію виробів у жорстких умовах тільки при значній товщині шарів металів через пористість покриттів і недостатньо міцне зчеплення мідного підшару зі сталеву основу.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [2], що включає попередню підготовку поверхні стали перед осадженням гальванічних покриттів,

яка полягає в обробці сталевих деталей протягом 10-40 хв. при температурі 50-70°C і рН 1,5-2,5 у водному розчині, що містить 300г/дм³ хлористого нікелю, 0,06-0,6г/дм³ сірчаноокислої міді, 30г/дм³ борної кислоти і мідь у виді порошку або фольги з площею поверхні 0,5-20дм²/дм³. По мідно-нікелевому підшару, що був нанесений таким способом, електроосаджують потім мідне покриття із сірчаноокислого електроліту з добавкою ЛПІ товщиною 6мкм і (або) нікелеве покриття із сірчаноокислого електроліту. Промивні води після всіх процесів знешкоджують, вилучають метали у складі шламу станцій нейтралізації, елюата іонообмінних установок або продукту електрохімічної обробки й ін.

Підшар покриття сплавом мідь-нікель дозволяє підвищити міцність зчеплення всього багат шарового покриття з основою. Однак безпористе мідне покриття по цьому підшару можна одержати тільки в електроліті з добавками, наприклад, ЛПІ, які інгібують процес міднення і дозволяють тому при товщині мідного покриття 6мкм перекрити пори підшару, які залишилися в процесі реалізації через них контактного способу нанесення мідно-

(13) C2
(11) 79556
(19) UA

нікелевого підшару, без значної швидкості контактного витиснення в електроліті мідніння. Спосіб не дозволяє забезпечити безпористість мідних покриттів, що осаджують потім зі звичайного сірчано-кислого електроліту міднення. Крім того, для осадження підшару необхідні додаткова ванна, хімікати і нагрів розчину. Розчин, як і будь-який розчин для хімічної обробки металів, має потребу в періодичній регенерації, у стічні води деталями, що промиваються від концентрованого розчину, вноситься (а при відсутності регенерації металів із промивних вод - губиться) додаткова кількість іонів дорогих металів. У процесі осадження потрібне використання міді з великою площею поверхні, можливе включення в покриття часточок міді і сполук заліза, що обмежує сферу застосування способу.

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є зниження пористості покриття, а також здешевлення процесу за рахунок сполучення операції нанесення мідно-нікелевого підшару і електроекстракції іонів міді і нікелю із ванни уловлювання електролітів мідніння і нікелювання.

В основу винаходу покладена задача створення способу одержання захисно-декоративних багат шарових покриттів на сталевих виробах, що включає нанесення мідно-нікелевого підшару і електроосадження мідного і нікелевого покриттів із сірчано-кислих електролітів.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому мідно-нікелевий підшар наносять у ванні уловлювання сірчано-кислих електролітів мідніння і нікелювання при катодній густині струму $30-40 \text{ А/м}^2$ з періодичним включенням перемішування на 2-5 хвилин і тривалості електролізу без перемішування 1,5-2,5 хвилини, у розчині ванни уловлювання підтримують вміст іонів міді $0,02-0,025 \text{ М}$, іонів нікелю - $0,05-0,07 \text{ М}$ і додатково вводять суміш $(\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у кількості, що забезпечує мольне відношення іонів амонію до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5) : 1 і рН електроліту 8,5-9,5.

Процес здійснюють у такий спосіб.

Попередньо знежирені і протравлені по стандартних методиках сталеві деталі завантажують у ванну уловлювання, розчин якої містить $0,02-0,025 \text{ М}$ іонів міді, $0,05-0,07 \text{ М}$ іонів нікелю і суміш $(\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у кількості, що забезпечує мольне відношення іонів амонію до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5) : 1 і рН електроліту 8,5-9,5, також інші компоненти електролітів мідніння і нікелювання, що уловились у ванні уловлювання, - у концентрації 20-100% від їхнього вмісту в електролітах. Катодна густина струму $30-40 \text{ А/м}^2$. Аноди нерозчинні. Покриття наносять протягом 30-40 хвилин при катодній густині струму $30-40 \text{ А/м}^2$ з періодичним включенням перемішування на 2-5 хвилин і тривалості електролізу без перемішування 1,5-2,5 хвилини. Потім деталі міднять у сірчано-кислом електроліті, наприклад, в електроліті №2 табл. 1, промивають у ванні уловлювання, тобто, у ванні для нанесення мідно-нікелевого підшару, і промивних ваннах, нікелюють у сірчано-кислом електроліті, наприклад, в електроліті №3 табл.1, і

промивають у цій же ванні уловлювання й у цих же ваннах промивки.

При виконанні сукупності зазначених операцій (підтримка концентрації іонів міді і нікелю в ванні уловлювання на рівні $0,02-0,025 \text{ М}$ і $0,05-0,07 \text{ М}$ відповідно, введення в розчин ванни уловлювання додатково суміші $(\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у кількості, що забезпечує мольне відношення до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5) : 1 і рН електроліту 8,5-9,5, електролітичне нанесення підшару в цій ванні уловлювання при катодній густині струму $30-40 \text{ А/м}^2$ з періодичним включенням перемішування на 2-5 хвилин і тривалості електролізу без перемішування 1,5-2,5 хвилини) експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися при нанесенні мідно-нікелевого підшару, дозволяють забезпечити його безпористість при товщині 2-3 мкм (за рахунок зміни складу покриття в шарах і перекривання пір шарів) при відмінному зчепленні зі сталеною основою.

Пропонований спосіб реалізується на стандартному устаткуванні при сумісному використанні ванн уловлювання електролітів мідніння і нікелювання і ванн промивання після міднення і нікелювання, що скорочує їх кількість у лінії, а також при сполученні операцій нанесення мідно-нікелевого підшару і електроекстракції міді і нікелю з розчину ванни уловлювання, завдяки чому заощаджуються хімікати, устаткування, електроенергія.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що мідно-нікелевий підшар наносять електролітично, з періодичним накладенням перемішування, цей підшар є багат шаровим, із шарами, вміст нікелю в яких відрізняється завдяки періодичному накладенню перемішування і складає 0-5% (при накладенні перемішування) і 50-75% (без перемішування), нанесення цього підшару здійснюють з комплексного аміачного розведеного електроліту. Сполучення складу розчину з умовами електролізу сприяють формуванню дрібнокристалевої структури кожного шару підшару, перекриванню пір кожного попереднього шару, що забезпечує одержання безпористих покриттів при дуже малій товщині мідно-нікелевого підшару і міцне зчеплення покриття зі сталеною основою. На поповнення вмісту іонів міді і нікелю за способом-прототипом затрачаються хімреактиви, а за пропонованим способом - утилізуються іони міді і нікелю, винесені у ванну уловлювання деталями при промиванні. Для промивання деталей за способом-прототипом після всіх трьох шарів (мідно-нікелевий підшар, мідне покриття, нікелеве покриття) необхідні ванни промивки й операції очищення промивних вод від іонів металів, а в способі-прототипі за рахунок сполучення операцій промивки скорочується кількість ванн, очищення від іонів металів і утилізація вилучених металів у складі мідно-нікелевого підшару виробляється в цій же гальванічній лінії. Скорочення кількості устаткування, економія електроенергії і хімікатів дозволяє значно здешевити процес нанесення підшару за пропонованим способом.

Відомий спосіб нікелювання алюмінієвих сплавів у розчині ванни уловлювання сірчано-кислого електроліту, у який додатково вводять аміак у

кількості 3-4 г/дм³ [3]. Однак не відоме введення суміші (NH₄OH + (NH₄)₂SO₄) у кількості, що забезпечує мольне відношення до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5): 1 і рН електроліту 8,5-9,5 для соосадження міді і нікелю в сумісній ванні уловлювання електролітів міднення і нікелювання. Саме виконання сукупності всіх ознак (мідно-нікелеве покриття наносять у ванні уловлювання сірчано-кислих електролітів міднення і нікелювання при катодній густині струму 30-40 А/м² з періодичним включенням перемішування на 2-5 хвилин і тривалості електролізу без перемішування 1,5-2,5 хвилини, у розчині ванни уловлювання підтримують вміст іонів міді 0,02-0,025 М, іонів нікелю - 0,05-0,07 М і додатково вводять суміш (NH₄OH + (NH₄)₂SO₄) у кількості, що забезпечує мольне відношення до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5) : 1 і рН електроліту 8,5-9,5) дозволяє одержати компактні покриття сплавами мідь-нікель у сполученій ванні уловлювання, забезпечити зниження пористості покриття при міцному зчепленні з основою без використання додаткового устаткування і металмістких хімікатів, що встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади) і що забезпечує економію хімікатів, електроенергії й устаткування.

Відомий аміачний електроліт для нанесення сплаву нікель-мідь [4], однак покриття осаджують в умовах активації абразивним диском (тобто, спосіб не може бути використаний для нанесення тонкого підшару, тим більше на деталі складної конфігурації) та у більш концентрованому по іонах металів електроліті (1,07 М нікелю сірчано-кислого, 0,08 М міді сірчано-кислої) і при вмісті суміші (NH₄OH + (NH₄)₂SO₄) у кількості, що забезпечує більш високе мольне відношення іонів амонію до сумарного вмісту іонів металів (більш 4), тобто в умовах розряду комплексних іонів металів іншого складу.

Відомі способи нанесення сплавів системи мідь-нікель на пульсуючому струмі, а також мультишарових мідь - нікель покриттів, у тому числі і з аміачно-цитратних електролітів. Способи забезпечують гарне зчеплення з основою і високу корозійну стійкість товстих покриттів. Однак пористість тонких покриттів недостатньо низька, процеси виробляються на дорогому устаткуванні, необхідно знешкоджувати промивні води.

Відоме використання перемішування для зміни складу шарів сплаву, що осаджується [5]. Однак одержують підшар сплаву нікель-залізо і одержують при цьому не на сталевій поверхні, а по мідному підшару, в умовах виділення водню, що сприяє утворенню пір у покритті. У пропонуваному способі, завдяки сполученню складу розчину й умов електролізу під час накладення перемішування водень не виділяється, що сприяє утворенню безпористих покриттів.

При зменшенні часу електролізу без перемішування нижче 1,5 хвилин і збільшенні часу накладення перемішування понад 5 хвилин знижується вміст нікелю в підшарі, що зменшує його корозійну стійкість і міцність зчеплення покриття з основою; при збільшенні часу без перемішування понад 2,5 хвилин і зменшенні часу з перемішуванням нижче 2 хвилин - погіршується якість підшару,

збільшується його пористість. Зміною часу накладення перемішування і відсутності електролізу в діапазонах, що рекомендуються, регулюють вміст іонів металів у ванні уловлювання.

При зменшенні вмісту іонів міді і нікелю в розчині ванни уловлювання нижче 0,02 М і 0,05 М падає катодний вихід за струмом, порушується склад мідно-нікелевого покриття, що приводить до погіршення його якості і збільшення пористості покриття. Збільшення концентрації іонів міді понад 0,025 М приводить до зниження вмісту нікелю в мідно-нікелевому підшарі з відповідним погіршенням якості покриття. Збільшення вмісту іонів нікелю понад 0,07 М недоцільно через збільшення виносу іонів нікелю в стічні води.

При використанні вмісту суміші (NH₄OH + (NH₄)₂SO₄) у кількості, що забезпечує мольне відношення до сумарного вмісту іонів металів (3-3,5):1 і рН електроліту 8,5-9,5 за межами діапазонів, що рекомендуються, приводить до порушення складу шарів мідно-нікелевого підшару і, як наслідок, - до погіршення якості покриття і збільшенню їх пористості.

Нанесення мідно-нікелевого підшару при густині струму нижче 30 А/м² приводить до зниження вмісту нікелю в підшарі і погіршенню корозійної стійкості покриття, а перевищення понад 40 А/м² - до зниження вмісту міді в покритті і збільшення його пористості.

Таким чином, підтримка виявлених експериментальних 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. 2). На зразки зі сталі Ст.3 після стандартних операцій знежирення і травлення наносять мідно-нікелеве покриття в такий спосіб (спосіб-прототип): занурюють зразки в розчин №1 табл.1, що нагрітий до 60°C, наносять покриття протягом 35 хвилин. Потім осаджують шар міді в сірчано-кислому електроліті складу №2 табл.1, вибірково оцінюють пористість одержуваних покриттів при товщині мідного покриття 6мкм і міцність зчеплення - при його товщині 30мкм, осаджують нікелеве покриття заданої товщини із сірчано-кислого електроліту складу №3 табл. 1. З промивних вод після нанесення мідно-нікелевого, мідного і нікелевого покриття, вилучають мідь і нікель у виді гідроксидів. Характеристика зразків з мідно-нікелевим і мідним покриттям приведена в табл. 2.

Приклади 2-7 (див. табл. 2). На зразки зі сталі Ст.3 після стандартних операцій знежирення і травлення наносять підшар сплаву нікель-мідь з розчину ванни уловлювання електролітів міднення і нікелювання (див. табл. 2). При цьому по прикладах 2, 3, 6 наносять мультишарове покриття за пропонуваним способом, за прикладом 4 (без накладення перемішування) - одношаровий сплав мідь-нікель, що містить 50-75% нікелю, за прикладом 5 (з перемішуванням) - мідь, (або сплав, що містить до 5% нікелю), за прикладом 7 - двошаро-

ве покриття складу, аналогічного мультишаровому за прикладами 2, 3, 6. Потім осаджують шар міді в сірчанокислому електроліті складу №2 табл.1, вибірково оцінюють пористість покриття при товщині мідного покриття 6мкм і міцність зчеплення - при його товщині 30мкм, осаджують нікелеве покриття заданої товщини із сірчанокислого електроліту складу №3 табл. 1. Після операцій мідніння і нікелювання зразки промивають у ванні уловлювання, у якій роблять електролітичне нанесення мідно-нікелевого підшару. Характеристика зразків з мідно-нікелевим і мідним покриттям приведена в табл. 2.

Таким чином, порівняння даних, приведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує зниження пористості покриття при економії хімікатів, електроенергії й устаткування. Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена як економією металів покриття за рахунок меншої пористості підшару (можливості наносити більш тонкі шари), так і зниженням витрат на устаткування, хімікати й електроенергію за рахунок сполучення операцій нанесення мідно-

нікелевого підшару і електроекстракції металів з ванни уловлювання, а також суміщення ванн уловлювання і промивки після сірчанокислих електролітів мідніння і нікелювання.

Джерела інформації:

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979.-351с.

2. Карбасов Б.Г., Тихонов К.И., Кожевников П.С., Шийко Л.В. Способ подготовки поверхности стальных деталей для осаждения гальванических покрытий / А.с. № 1520150 АІ, С25D5/36, С23С18/54 . Опубл. 7.11.89, Б.И. № 41.

3. Байрачний Б.І., Трубікова Л.В., Ляшко Т.В., Водолаженко М.О. Спосіб нікелювання алюмінієвих сплавів / Патент на корисну модель №5672, С25D5/44 від 15.03.05 за заявкою №20040706355.

4.Eisher S. Electroplating Accompanied by Controlled Abrasion of the Plate //Plating, 1971. - V.58., №10. - P.993-996.

5.Клаусе Р. Д., Трэммел Р.А. Способ защитно-декоративных многослойных покрытий / А.с. №882417, С25D5/12. Опубл. 5.11.81, Б.И. №42.

Таблица 1

Склад електролітів і розчинів

Компонент електроліту або розчину	Концентрація компонента, г/дм ³		
	1	2	3
Мідь сірчанокисла 5-ти водна	0,3	250	-
Нікель сірчанокислий 7-й водний	-	-	170
Нікель хлористий	300	-	-
Натрій хлористий	-	-	12
Кислота борна	30	-	30
Натрій сірчанокислий	-	-	45
Магній сірчанокислий	-	-	30
Кислота сірчана	-	25	-
Міді порошок або фольга	10дм ² /л	-	-

Таблица 2

Параметри способу нанесення на сталеві зразки мідно-нікелевого підшару і властивості мідних покриттів, осаджених на нього

Параметри способу і властивості покриттів	№ прикладу						
	1	4	5	6	7	8	9
Склад електроліту:	Елект-роліт № 1 табл.1	Розчин сполученої в ванні уловлювання					
Cu ²⁺ , М		0,02	0,025	0,023			
Ni ²⁺ , М		0,05	0,07	0,06			
NH ₄ ⁺ у суміші (NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ SO ₄), М		0,21	0,33	0,29			
Час без перемішування, хв.	35	2	5	35		3	21
Час перемішування, хв.	-	1,5	2,5	35		2	14
pH	2	8,5	9,5	9			
Катодна густина струму, А/м ²	-	30	40	35			
Зовнішній вигляд мідно-нікелевого підшару / мідного покриття	Колір срібла, пб/рожевий, пб	Світло-рожевий, пб/рожевий, пб	Світло-рожевий, пб/рожевий, пб	Темне, шерохов./рожевий, шерохов.	Світло-рожевий, пб/червонуват., шерохов.	Світло-рожевий, пб/рожевий, пб	Світло-рожевий, шерохов./рожевий, шерохуват.
Міцність зчеплення з основою, %*	97	100	100	100	60	100	97
Пористість, п/см ² **	2	0	0	1,5	4	0	0,4

*Міцність зчеплення визначали методом термоудару (300°C) з констатацією площі поверхні, що не відшарувалася, %;

**Пористість визначали методом накладення фільтрувального паперу з ферроціанідним розчином.

