



УКРАЇНА

(19) UA (11) 5672 (13) U

(51) 7 C25D5/44

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ НІКЕЛЮВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

1

2

(21) 20040706355

(22) 30.07.2004

(24) 15.03.2005

(46) 15.03.2005, Бюл. №3, 2005р.

(72) Байрачний Борис Іванович, Трубнікова Лариса
Валентинівна, Ляшко Тетяна Володимирівна, Во-
долаженко Марія Олександрівна(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"(57) Спосіб нікелювання алюмінієвих сплавів, що
включає електролітичне нанесення підшару ніке-лю з електроліту, який містить амоній-іони, і на-
ступне нікелювання в основному електроліті, який
відрізняється тим, що електролітичне нанесення
підшару нікелю здійснюють у розчині ванни улов-
лювання основного електроліту нікелювання, до-
датково вводять аміак у кількості 3-4 г/дм³, вико-
ристовують оксиднонікелеві аноди при густині
струму 100-300 А/м² і підтримують концентрацію
іонів нікелю в розчині 2-3 г/дм³.

Корисна модель відноситься до області галь-
ваностегії, зокрема, до нанесення нікелевих по-
крить 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/дм [1, с.249]:

Нікелю сульфат	100
Натрію хлорид	15
Амонію персульфат	30
Натрію ацетат	10

Температура електроліту 18-25°C; густина
струму 100-300А/м².

Однак зчеплення покриття з основою незадо-
вільне, для забезпечення міцного зчеплення у всіх
випадках безпосереднього нікелювання необхідна
наступна термообробка при температурі 220°C
протягом 0,5-1,5ч., а ця операція зв'язана з вико-
ристанням додаткового устаткування, витратами
електроенергії і перемонтажем оброблюваних де-
талей. Крім того, термообробка не дозволяє ціл-
ком автоматизувати процес нанесення покриття.

Відомі способи нікелювання деталей з алюмі-
нієвих сплавів, що включають попередню обробку

в розчинах, які містять солі важких металів, хімічне
й електрохімічне осадження проміжних шарів ме-
талів, хімічне й електрохімічне оксидування [2,
с.402-417]. Ці способи дозволяють одержувати
покриття, придатні для експлуатації в легких і се-
редніх умовах, нікелеве покриття має більш міцне
зчеплення з основою. Однак технологічні процеси
трудомісткі, оскільки способи передбачають кілька
операцій, на готування використовуваних у додат-
кових операціях розчинів затрачаються хімікати, а
промивні води і відпрацьовані розчини необхідно
знешкодувати.

Найбільш близьким технічним рішенням є спо-
сіб [2, с.406], по якому вироби зі сплавів алюмінію
після травлення у флуорвмісному розчині (алюмі-
ній і його сплави – 10-15с у 10%-ному розчині пла-
викової кислоти, ливарні алюмінієві сплави - у су-
міші 3:1 азотної і плавикової концентрованих
кислот)

1) обробляють у розчині №1.

соляна кислота (густиною 1,19г/см³), % 50

вода, % 50

марганцю сульфат, г/дм³ 9-10;

2) осаджують підшар нікелю в електроліті №2,
г/дм³.

(13) U

(11) 5672

(19) UA

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

густина струму $150\text{A}/\text{m}^2$; час осадження 10хв.;
3) піддають термообробці при температурі 100°C ;

4) активують поверхню з підшаром нікелю у водному розчині соляної кислоти з наступною анодною обробкою в 20-25%-ої сірчаній кислоті при густині струму $700\text{--}1500\text{A}/\text{m}^2$;

5) осаджують основне покриття, наприклад, нікелеве з основного сірчаноокислого електроліту №3 складу, $\text{г}/\text{дм}^3$:

нікелю сульфат	170
натрію хлорид	12
борна кислота	30
натрію сульфат	45
магнію сульфат	30
густина струму	$50\text{--}200\text{A}/\text{m}^2$;

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 сірчаноокислого 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 відпрацювання, а також великої кількості операцій, у тому числі операції термообробки, для якої необхідне устаткування, витрати електроенергії і ремонт деталей.

Задачею, розв'язуваною даною корисною моделлю, є економія матеріалів, а також спрощення технологічного процесу за рахунок скорочення кількості операцій.

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

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким електролітичне нанесення підшару нікелю здійснюють у розчині ванни уловлювання основного електроліту нікелювання, додатково вводять аміак у кількості $3\text{--}4\text{г}/\text{дм}^3$, використовують оксиднонікелеві аноди при густині струму $100\text{--}300\text{A}/\text{m}^2$ і підтримують концентрацію іонів нікелю в розчині $2\text{--}3\text{г}/\text{дм}^3$.

Процес здійснюють у такий спосіб.

Деталі з алюмінієвого сплаву травлять у флуорамісному розчині (алюміній і його сплави - $10\text{--}15$ 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 $2\text{--}3\text{г}/\text{дм}^3$ Ni^{2+} , $15\text{--}20\text{г}/\text{дм}^3$ амонію сульфату, $3\text{--}4\text{г}/\text{дм}^3$ аміаку й інші компоненти основного електроліту нікелювання, що уловилася у ванні уловлювання, - у концентрації $10\text{--}100\%$ від їхньої концентрації в основному електроліті. Катодна густина струму $30\text{--}70\text{A}/\text{m}^2$.

Аноди оксиднонікелеві, анодна густина струму $100\text{--}300\text{A}/\text{m}^2$. Покриття осаджують протягом $15\text{--}20$ хвилин. При нагромадженні іонів нікелю $2,5\text{--}3\text{г}/\text{дм}^3$ покриття осаджують протягом $17\text{--}20$ хвилин при анодній густині струму $200\text{--}300\text{A}/\text{m}^2$, при зниженні концентрації іонів нікелю до $2\text{--}2,5\text{г}/\text{дм}^3$ час осадження підшару - $15\text{--}17$ хвилин, а анодна густина струму - $100\text{--}200\text{A}/\text{m}^2$. Потім на деталі наносять основний шар нікелю з основного електроліту, наприклад, стандартного сірчаноокислого складу №3, $\text{г}/\text{дм}^3$:

нікелю сульфат	170
натрію хлорид	12
борна кислота	30
натрію сульфат	45
магнію сульфат	30,
катодна густина струму	$50\text{--}200\text{A}/\text{дм}^2$;

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 $2\text{--}3\text{г}/\text{дм}^3$, введення в розчин ванни уловлювання додатково аміаку в сполученні з використанням оксиднонікелевих анодів при густині струму $100\text{--}300\text{A}/\text{m}^2$) 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 електролізу і знижується витрата нікелевих анодів.

У технічному плані відмінною рисою пропонованої корисної моделі є те, що нанесення підшару нікелю здійснюють з аміачного електроліту, у якому утворюється комплекс складу, який відрізняється від відомих електролітів, оскільки пропонований розчин розведений по іонах нікелю ($2\text{--}3\text{г}/\text{дм}^3$, а не $142\text{г}/\text{дм}^3$), не має надлишку вільного аміаку і є лужним (рН $8,5\text{--}9,0$, у відмінність від використовуваних у промисловості для нанесення нікелевих покриттів кислих електролітів, рН яких знаходиться в діапазоні $3,5\text{--}6,5$). 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 $100\text{--}300\text{A}/\text{m}^2$) 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 яку додатково вводять іони амонію [3]. 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 пропонованій корисній моделі катодів з алюмінієвих сплавів (замість нікелевих по відомому способі очистки) підвищується на 10-20% вихід нікелю за струмом. Крім того, у пропонованому винаході використовуються оксиднікелеві 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 $3-4\text{г/дм}^3$, використовують оксиднікелеві аноди при густині струму $100-300\text{А/м}^2$ і підтримують концентрацію іонів нікелю в розчині $2-3\text{г/дм}^3$) дозволяє забезпечити міцне зчеплення підшару з основою без попередньої обробки в розчині солі марганцю і наступної термообробки при 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/дм^3 падає катодний вихід за струмом, збільшення концентрації іонів нікелю понад 3г/дм^3 приводить до погіршення зчеплення нікелевого підшару з основою, а також недоцільно через збільшення виводу іонів нікелю в стічні води.

При використанні амонію сульфату в кількості менш 15г/дм^3 порушується хімічна стійкість розчину, більш 20г/дм^3 - знижується вихід нікелю за струмом.

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

Використання оксиднікелевих анодів при густині струму нижче 100А/м^2 приводить до невіривданого збільшення витрати анодного

матеріалу, оскільки оксиднікелевий 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. Перевищення анодної густини струму 300А/м^2 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 $10-15\text{с}$ 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. , термообробляють 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 протягом 1,5 годин. З розчину ванни уловлювання, 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. , термообробляють 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 оксиднікелеві. Потім на них наносять основний шар нікелю з основного електроліту №3 при густині струму 150А/м і промивають спочатку в розчині ванни уловлювання, тобто, у ванні для нанесення підшару нікелю, потім у ваннах промивання.

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 капає утніє.

Приклад 8 (див. табл.). Нікелювання зразків зі сплаву АЛ9 роблять за прикладом 6, але без введення в розчин ванни уловлювання аміаку. Значення рН розчину 8,75 досягають введенням 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 капає утніє. 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.

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							
№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	10	10	15	20	17					
рН	5,5	5,5	5,5	8,58	9,0	8,75	5,7	8,75	8,75	8,75	8,75
Так, А/м ²	100	100	100	100	300	200					
Дк, А/м ²	150	150	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 С) з констатацією площі поверхні, що відшарувалася, %

Приклад 11 (див. табл.). За прикладом 6 нікелюють зразки з алюмінієвого сплаву Д16. Зразки трують у суміші азотної і фтористоводневої кислот, узятих у співвідношенні 25:1, завантажують у розчин ванни уловлювання складу, приведеного в таблиці. Аноди оксиднонікелеві. Потім на них наносять основний шар нікелю з основного електроліту №3 при густині струму 150А/м² 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 емкостей 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 електрохімічного 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 устаткування 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 від іонів 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.: Metallургия, 1987. - 736.

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

