

В. И. Титков, В. К. Азаренко

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КИСЛОТНОСТИ РАБОЧЕГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Одним из новых процессов, применяемых для повышения износостойкости и восстановления рабочих поверхностей деталей машин, является химическое никелирование. Этот процесс основан на способности гипофосфитов (солей фосфорноватистой кислоты) восстанавливать никель из его солей.

Для химического никелирования применяются как кислые (рН 4—6), так и щелочные (рН 8—10) растворы.

Анализ литературных данных показывает, что вопросу химического никелирования в щелочных растворах до настоящего времени уделялось меньше внимания, чем в кислых. Существенное влияние, очевидно, оказало то, что максимальная скорость осаждения покрытия в кислых растворах несколько выше, чем в щелочных. Однако щелочные растворы имеют и свои существенные преимущества перед кислыми растворами.

Основное преимущество щелочных растворов в том, что они поддаются корректированию и позволяют поддерживать максимальную скорость отложения покрытия на постоянном уровне длительное время, чего лишены кислые растворы. Кроме того, покрытие деталей, изготовленных из цветных металлов, возможно только в щелочных растворах.

Все это говорит о том, что необходимо и в дальнейшем проводить исследования щелочных растворов.

В настоящее время в производственной практике применяются аммиачные щелочные растворы, состоящие в основном из следующих компонентов в различных комбинациях: хлористый или серноокислый никель, гипофосфит натрия, лимоннокислый натрий, хлористый аммоний, аммиак 25%-ный или газобразный.

Наиболее распространенные составы щелочных растворов для химического никелирования приведены в табл. 1.

Основным недостатком щелочных растворов, приведенных в табл. 1, являются следующие: 1) неустойчивость растворов, связанная с улетучиванием аммиака при повышении температуры; 2) низ-

Составы щелочных растворов для химического никелирования

| Компоненты раствора и условия осаждения | Концентрация раствора, г/л | | | | |
|--|----------------------------|-------|-----|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Хлористый никель | 46 | 21 | 30 | — | — |
| Серноокислый никель | — | — | — | 45 | 45—50 |
| Гипофосфит натрия | 20 | 24 | 10 | 10 | 10—12 |
| Хлористый аммоний | 50 | 30 | 100 | 50 | 50—60 |
| Лимоннокислый натрий | 46 | 45 | — | 60 | 25—35 |
| Уксуснокислый аммоний | — | — | — | — | 25—35 |
| Кислотность раствора рН | 8—9 | 8—9 | 8—9 | 8—9 | 8—10 |
| Температура | 80—88 | 85—89 | 90 | 78—85 | 78—85 |
| Скорость осаждения, мкм/ч | 12 | 16 | 12 | 8—12 | 10 |

Примечание. Кислотность раствора достигается введением 25%-ной гидроокиси аммония или газообразного аммиака до получения раствора синего цвета, что соответствует рН раствора 8,0—10,0.

кая скорость осаждения покрытия; 3) высокое содержание лимоннокислого натрия, что повышает стойкость раствора.

Количество исследований о роли кислотности щелочных растворов в процессе химического никелирования очень ограничено, и они носят противоречивый характер.

В своей работе [1] К. М. Горбунова и А. А. Никифорова подчеркивают, что кислотность раствора оказывает значительное влияние на процесс восстановления никеля. При этом указывается на зависимость интенсивности изменения кислотности раствора от природы и концентрации буферных добавок.

По мнению Б. Е. Кордунера [2], кислотность раствора (концентрация в растворе свободной гидроокиси аммония или газообразного аммиака) не оказывает существенного влияния на процесс химического никелирования. При приготовлении рабочего раствора он предлагает добавлять газообразный аммиак до изменения цвета раствора от зеленого до устойчивого синего, который соответствует рН раствора 8,0—10,0. Кордунер считает, что нет никакой необходимости в применении потенциометрического метода контроля кислотности раствора.

В. А. Анцкайтис [3], отмечая влияние кислотности раствора на скорость осаждения покрытия, указывает на взаимосвязь интенсивности изменения кислотности раствора от плотности загрузки ванны.

Д. И. Эфрос, З. В. Шарыгина и Н. А. Музычук [4] рекомендуют доводить кислотность рабочего раствора добавлением аммиака до не исчезающей голубой окраски, что соответствует рН 8,0—9,0.

В. И. Лошаков и М. В. Сушкевич [5] считают, что кислотность щелочного раствора необходимо определять колориметрическим методом индикаторной бумагой «Фан» или «Мультфан».

Л. М. Ривкин и С. Д. Быховская [6] рекомендуют производить подщелачивание раствора добавлением газообразного аммиака до

получения раствора синего цвета, что соответствует рН раствора 8,0—10,0.

В связи с вышеизложенным, предметом исследований, представленных в данной работе, явилось изучение вопроса о влиянии кислотности щелочного раствора на скорость отложения покрытий и их внешний вид при химическом никелировании.

Исследования проводились в щелочном растворе следующего состава (в г/л):

| | |
|--|--------|
| сернокислый никель ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) | 40—45; |
| сернокислый аммоний ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) | 25—30; |
| лимоннокислый натрий ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) | 30—35; |
| гипофосфит натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) | 15—20. |

Рабочая температура раствора — 88—92°C. Требуемая кислотность раствора достигалась введением в рабочий раствор соответствующего количества моноэтаноламина, который менее летуч, чем гидроксид аммония. Это дает возможность вести процесс никелирования при более высокой температуре раствора, что ведет к увеличению скорости отложения покрытия.

Скорость отложения покрытия определялась по привесу pokrываемых образцов (плоские стальные пластинки) за единицу времени.

Определение кислотности рабочих растворов производилось лабораторным рН-метром ЛПУ-01 с датчиком ДЛ-01. При измерении рН растворов использовалась автоматическая температурная компенсация прибора.

Проверка показаний прибора производилась после 30-минутного прогрева прибора. Настройка и проверка рН-метра производилась по буферным растворам приготовленных из реактивов квалификации «для рН-метрии» МРТУ 6-09-1289-64.

Отсчет показаний производился через 1,5 мин после погружения электродов и термокомпенсатора в испытуемый раствор на глубину не менее 30 мм.

Перед каждым погружением в контролируемый раствор электроды и термокомпенсатор тщательно промываются дистиллированной водой, а затем протираются фильтровальной бумагой.

Влияние кислотности раствора на скорость осаждения покрытий и их внешний вид. Исследование проводилось в растворах, имеющих следующие значения кислотности: рН 6,75; 7,00; 7,25; 7,50; 7,75; 8,00; 8,25; 8,50; 8,75; 8,00; 8,25; 8,50; 8,75; 9,00; 9,25; 9,50; 9,75; 10,00; 10,25 и 10,50.

При химическом никелировании образцов в растворе с рН 6,75—7,00 ванна работает нестабильно. Наблюдается значительное выделение никеля в осадок.

С изменением кислотности раствора до рН 8,00 скорость отложения покрытия заметно возрастает. Покрытия равномерные, без полос и пятен, имеют молочно-блестящий цвет.

Покрытия, полученные из растворов с кислотностью до рН

8,75, имеют серебристо-блестящий цвет, без полос, пятен и шероховатостей. Скорость отложения покрытия достигает максимума (рис. 1) при рН 8,50—9,00.

При дальнейшем увеличении рН раствора наблюдается снижение скорости восстановления никеля. Покрытия становятся более тусклые со слабым золотистым отливом.

Покрытия, осажденные на образцы из растворов с кислотностью рН 10,25—10,50, имеют тускло-блестящий цвет с ясно вы-

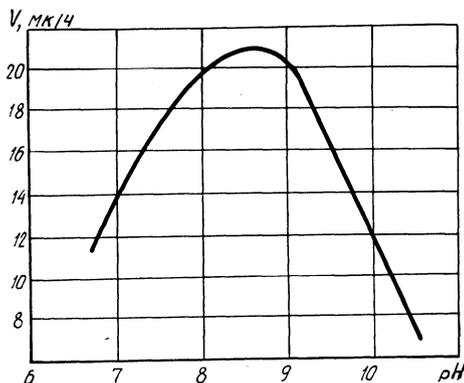


Рис. 1. Изменение скорости осаждения покрытия в зависимости от кислотности раствора

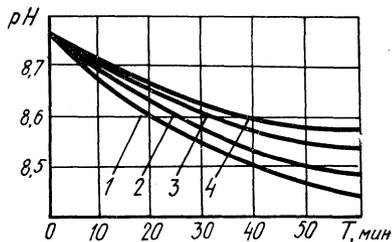


Рис. 2. Изменение кислотности раствора в зависимости от продолжительности никелирования:

1 — 0,5 дм²/л; 2 — 1 дм²/л;
3 — 2 дм²/л; 4 — 3 дм²/л

раженным золотистым отливом, шероховатые. Они легко отслаиваются от основного металла и в качестве износостойких и защитных покрытий использованы быть не могут.

Различить по цвету растворы с кислотностью рН от 8,0 до 10,0 практически трудно, так как все они имеют устойчивый синий цвет. Наиболее объективную оценку кислотности раствора можно получить потенциометрическим методом.

Влияние плотности загрузки ванны на изменение кислотности раствора. Для исследования влияния плотности загрузки ванны и продолжительности никелирования на изменение кислотности раствора использовался рабочий раствор с рН 8,75.

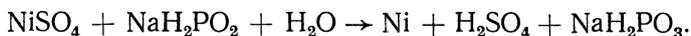
Осаждение покрытия производилось на стальные образцы. Продолжительность ведения процесса 60 мин. Кислотность раствора определялась через каждые 10 мин.

Никелирование проводилось при следующих плотностях загрузки ванны: 0,5 дм²/л; 1,0 дм²/л; 1,5 дм²/л и 2 дм²/л.

Исследования показали, что независимо от плотности загрузки ванны с увеличением продолжительности никелирования кислотность раствора изменяется в сторону уменьшения рН (рис. 2).

Наиболее интенсивное изменение кислотности раствора рН

происходит при химическом никелировании образцов в ваннах с низкой плотностью загрузки ($0,5 \text{ дм}^2/\text{л}$). Это, очевидно, объясняется тем, что с уменьшением плотности загрузки ванны наблюдаемое увеличение скорости восстановления никеля сопровождается более интенсивным подкислением раствора. Подкисление раствора при химическом никелировании хорошо объясняется уравнением, представляющим реакцию восстановления никеля из его соли гипофосфита натрия:



Следовательно, при корректировании кислотности щелочных растворов необходимо учитывать не только продолжительность ведения процесса никелирования, но и плотность загрузки ванны.

Выводы

1. Изменение кислотности щелочного раствора оказывает существенное влияние на скорость осаждения покрытий при химическом никелировании.
2. Существенное влияние на изменение кислотности раствора рН оказывает плотность загрузки ванны.
3. Контроль кислотности щелочных растворов должен производиться не по цвету, а потенциометрическим методом.

Литература

[1] Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М., 1960. [2] Кордунер Б. Е. Опыт промышленного применения щелочного процесса химического никелирования. — В сб.: Нанесение металлических покрытий методом химического восстановления. Ч. 2. Л., 1965. [3] Анцакйтис В. А. Химическое никелирование. М., 1958. [4] Эфрос Д. И., Шарыгина З. В., Музычук Н. А. Химическое никелирование деталей машин в щелочных растворах. Горький, 1958. [5] Лошаков В. И., Сушкевич М. В. Опыт ремонта дизельной топливной аппаратуры. М., 1969. [6] Ривкин Л. М., Быховская С. Д. Химическое никелирование. Минск, 1968.