

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ
О.Ю. Долматов

« ____ » _____ 2016 г.

**ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ
ПОКРЫТИЙ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
курсу «Электрохимические производства» для студентов V курса,
обучающихся по специальности 18.05.02 (240501) Химическая
технология материалов современной энергетики
Составитель Ф.А. Ворошилов

Издательство
Томского политехнического университета
2016

УДК 542.06:546.16

Ворошилов Ф.А.

Получение никелевых покрытий. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов, обучающихся по специальности 18.05.02 (240601) «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Ф.А.Ворошилов, Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.-12с.

УДК 66.045.123

ББК Л1/7 35

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ

«___» _____ 20__ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
Доктор химических наук

Р.И. Крайденко

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Р.В. Оствальд

Получение никелевых покрытий

Для получения никелевых осадков в зависимости от из назначения применяют сульфатно-хлоридные, сульфаматные, борфторидные, хлоридные и др. электролиты. Наибольшие масштабы использования имеют сульфатно-хлоридные электролиты, применяемые для получения никелевых покрытий на заготовки из разных металлов непосредственно или через промежуточные слои. Электроосаждение никеля из всех электролитов происходит при значительной катодной и анодной поляризации. Катодный и анодный процессы очень чувствительны к концентрации ионов водорода, которая должна соответствовать pH 2,8-5,8. На катоде одновременно с никелем всегда выделяется водород. С уменьшением значения pH в объеме раствора (pH_0) выход по току никеля падает, при повышенных значениях pH_0 составляет 95-96%. Из-за диффузионных ограничений по ионам гидроксония значение pH в прикатодном слое (pH_s) выше, чем pH_0 , и может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. Последние могут включаться в катодный осадок и влиять его свойства. Для поддержания постоянства pH и предотвращения образования гидроксида никеля в прикатодном слое в электролит никелирования вводят добавки, сообщающие ему буферные свойства, например борную кислоту. Более эффективными буферными добавками являются некоторые насыщенные дикарбоновые кислоты, такие, как янтарная кислота $(CH_2)_2(COOH)_2$ или ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

Для никелирования при повышенных катодных плотностях тока применяют электролиты (содержащие эффективные буферные добавки) с низким значением pH_0 (2,0-3,5) при повышенной температуре (50-60 °C) и перемешивании электролита. Для увеличения электропроводимости электролитов никелирования вводят соли щелочных металлов, но при высоких плотностях тока они могут быть причиной ухудшения качества никелевого осадка из-за увеличения подщелачивания прикатодного слоя.

Выход по току никеля зависит от кислотности электролита, от природы буферной добавки и температуры процесса. С повышением температуры - возрастает выход по току. Важной особенностью

анодного процесса - легкая пассивируемость никелевых анодов. Ее можно устранить, повышая концентрацию ионов водорода в растворе. Однако это приводит к снижению катодного выхода по току никеля. Поэтому обычно для активирования анодов в электролит вводят хлорид-ион в виде $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или NaCl .

В присутствии специальных добавок в электролите можно получать блестящие никелевые осадки непосредственно из электролита без последующей полировки. Кроме блескообразующих добавок, получили широкое применение специальные выравнивающие органические добавки, влияющие на микрорельеф электроосажденной поверхности. Для устранения питтинга к электролиту никелирования добавляют поверхностно-активные вещества типа смачивателей, например лаурилсульфат натрия, добавку НИА-1 и другие. Электролиты никелирования очень чувствительны к загрязнениям примесями некоторых металлов, таких, как медь, цинк, железо, свинец, вредное влияние которых сказывается уже при очень малом содержании их в растворе.

Медь как более электроположительный металл выделяется на катоде при больших значениях потенциала, чем никель. Но так как концентрация меди в электролите мала, разряд ионов меди происходит на предельном токе, осадки получаются губчатыми. Поэтому концентрация меди в электролите никелирования не должна превышать $0,01 \text{ г/дм}^3$. От ионов меди электролит можно очистить проработкой постоянным током при низкой катодной плотности тока и повышенной кислотности раствора. Аналогичное явление наблюдается при попадании в электролит цинка, который является причиной образования на катоде губчатых осадков в виде черных пятен и полос. Предельно допустимая концентрация цинка около $0,007 \text{ г/дм}^3$.

Для покрытия мелких деталей при электрохимическом никелировании, широко применяют ванны, оснащенные качающимися или вращающимися барабанами или колоколами. Для целей повышения поверхностной прочности изделий применяют композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля с включениями частиц второй фазы, роль которой выполняют оксиды, карбиды, нитриды и другие соединения металлов, например

КЭП никель-карбид кремния с размером частиц второй фазы 3- 10 мкм. Такие покрытия имеют повышенные значения микротвердости, предела прочности, износостойкости, а также защитной способности. Схема лабораторной установки для исследования влияния условий проведения процесса никелирования приведена на рис.1.

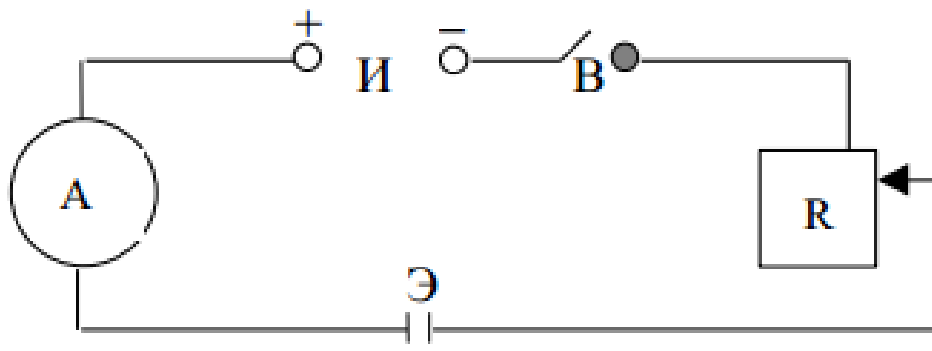


Рис. 1. Схема установки: А – амперметр;
И – источник постоянного тока (выпрямитель);
В – выключатель; R – реостат; Э – электролизёр

Для проведения процесса электролиза используются следующие реактивы:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ соль марки чда

$\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ соль марки чда

NaCl соль марки чда

H_3BO_3 соль марки чда

Методика проведения работы

Для проведения электролиза никелирования готовится 200 мл электролита из солей следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 200 г/л, $\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 30 г/л; NaCl 10 г/л, H_3BO_3 30 г/л /. Перед началом электролиза с помощью рН-метра определяют кислотность исследуемых электролитов. Если необходимо, электролиты подкисляют до указанных значений рН добавлением 1 н. раствора серной кислоты, а в некоторые электролиты - концентрированной соляной кислоты; подщелачивание производят - карбонатом никеля при нагревании с последующим фильтрованием.

Для повышения электропроводности к раствору прибавляют

сульфат натрия, а для повышения растворимости анодов добавляют в небольших количествах хлорид натрия.

После электролиза снова определяют кислотность электролитов. В процессе электролиза контролируют температуру электролитов. Электролиз проводят в прямоугольном сосуде из органического стекла вместимостью около 0,5 дм³. В сосуд, у его противоположных стенок, устанавливают никелевый анод и стальной катод.

Подготовку поверхности катодов перед покрытием проводят по стандартной методике. Количество осажденного никеля при этом может быть найдено по результатам измерения толщины осадка, например, весовым методом. При проведении опытов в электролите никелирования следует соблюдать особую осторожность, так как в этом случае приходится работать с концентрированным раствором никелевых солей, которые у многих вызывают аллергическую реакцию.

Цель работы

Опыт 1. Определить выход по току и качество никелевых покрытий в зависимости от катодной плотности тока и установить верхний пределы допустимой плотности тока в сульфатно-хлоридном электролите.

Опыт 2. Сравнить кроющую способность электролита при трех значениях плотности тока.

Опыт 1. Температура электролита около 20 °С. Плотность тока на катоде: 100, 200, 300, 400, 500 А/м². Допустимой считают такую плотность тока, при которой покрытия получаются светлыми, плотными, гладкими, без дендритов и «подгаров». качество покрытия оценивают на основании визуального внешнего осмотра, или при увеличении объекта. Электролиз ведут в течение промежутка времени, достаточного для получения около 10-15 мкм покрытия из расчета в предположении 100 % выхода по току (условно).

Для этого:

1. Взвесить подготовленные к осаждению электроды: никелевый анод и стальной катод. Результаты взвешивания записать в таблицу. Определить размеры катодных пластинок, рассчитать площадь осаждения и также записать в таблицу.

2. Установить электроды в держатели.
3. Налить в электролизер приготовленный электролит.
4. Опустить электроды в раствор.
5. Установить необходимую плотность тока и провести осаждение никеля на подложку в течении примерно 15 мин.
6. Закончить осаждение и вытащить первый катод.
7. Установить в держатель второй катод, изменить плотность тока и снова провести осаждение в течении 10-15 мин.
8. Провести процесс для третьего, четвертого и пятого катодов по этой же методике, сокращая время осаждения.
9. Провести взвешивание электродов и результаты взвешивания записать в таблицу.
10. Рассчитать прирост массы и определить выход по току в зависимости от плотности тока.
11. Установить границы плотности тока для оптимального режима покрытий.

Образцы никелевых покрытий, полученных при всех режимах, используют для оценки выхода по току (для этого на каждом образце измеряют толщину слоя осадка). На каждом образце измеряют также коррозионный потенциал под каплей индикаторного раствора.

Опыт 2. Сравнение кроющей способности электролита при трех значениях плотности тока.

Для этого:

1. Подготовить три образца катодов для покрытия из тонкой стальной (медной или латунной) ленты, согнув ее в виде трубки, диаметром 10 мм и длиной 50-70 мм
2. Взвесить катоды перед экспериментом и вес записать в таблицу 2.
3. Завесить первый катод в электролизер в вертикальном положении.
4. Установить минимальную плотность тока с учетом результата первого опыта.
5. Провести осаждение в течение времени, необходимого для получения толщины покрытия 5 мкм.
6. Достать катод и после сушки взвесить.
7. Установить второй катод в держатель и завесить в ванну.
8. Поставить второе значение плотности тока и провести осаждение

до получения толщины покрытия 5 мкм.

9. Также достать катод после окончания опыта, провести сушку и взвесить.

10. Аналогичные операции провести для третьего катода.

11. Все весовые данные и значения электрических параметров записать в таблицу 2.

Продолжительность электролиза рассчитывают, исходя из средней толщины покрытия 5 мкм, учитывая внешнюю и внутреннюю поверхности образцов.

После окончания электролиза и промывки образцов производят визуальный осмотр покрытия и дают качественную оценку кроющей способности.

Произвести необходимые расчеты и оформить отчет о проделанной работе.

Формат представления отчета:

Отчет должен содержать: титульный лист, цель работы, реакции протекающие на катоде и на аноде в ходе процесса, схему экспериментальной установки, опытные данные, выводы.

В расчетной части сначала приводятся исходные данные: состав электролита, температура. Далее приводится расчет силы тока для обеспечения заданной плотности тока на катоде по формуле:

$$P(I) = I/S,$$

где S – площадь катода.

Таблица 1. Полученные данные в ходе первой серии

№ опыта	1	2	3	4	5
Масса анода, г					
Масса катода, г					
Сила тока, А					
Потенциал на ячейке, В					
Плотность I, А/см ²					
Время эксперимента, мин					
Масса анода после опыта, г					
Масса катода после опыта, г					

Потеря массы анода, г					
Прирост массы катода,г					
Толщина покрытия, мкм					
Прирост толщины покрытия, мкм/ч					
Качество покрытия					

По полученным данным определяем количество пропущенного электричества и рассчитываем теоретический выход никеля по току.

$$m_{\text{теор}}^{\text{H}} = q \cdot I \cdot t / 26,8$$

где q– грамм-эквивалент никеля, I– ток в А, t- время в часах.

Затем сравниваем массу теоретического выхода и массу, полученную в ходе опыта, и определяем выход по току:

$$\mu_{\text{T}} = m_{\text{H}} / m_{\text{теор}}^{\text{H}} \cdot 100\%$$

Таблица2. Полученные данные в ходе второй серии

№ опыта	1	2	3
Масса анода,г			
Масса катода,г			
Сила тока, А			
Потенциал на ячейке, В			
Плотность I, А/см ²			
Время эксперимента, мин			
Масса анода после опыта,г			
Масса катода после опыта,г			
Потеря массы анода, г			
Прирост массы катода,г			
Толщина покрытия, мкм			
Прирост толщины покрытия, мкм/ч			
Качество покрытия			

Делаем вывод о проделанной работе.

Охрана труда и техника безопасности.

При работе на лабораторной установке необходимо соблюдать меры электробезопасности, а также правила работ с химическими веществами.

Вопросы для защиты отчета о проделанной работе:

Основные области применения никеля.

Влияние кислотности раствора на образование покрытий.

Допустимое содержание примесей в электролите и методы борьбы с ними.

Влияние добавок сульфата натрия и хлорида натрия на процесс осаждения.

Как влияет плотность тока на качество покрытия.

Что такое кроющая способность электролита и в чем она проявляется.

Что является источником ионов никеля в растворе сернокислого никеля.

Назовите другие составы для никелирования.

Список литературы:

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Металлургия, 1963.-382с.

2. Люблинский Е.Я. В.С. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987.-97с

4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука, 1960.-206с

5. Руководящие указания (инструкция) по применению анодной электрохимической защиты технологических аппаратов от коррозии. – М.: Минхимпром СССР, 1977.-33 283-286.

Для заметок:

Учебное издание

Ворошилов Федор Анатольевич

Получение никелевых покрытий

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу
«Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся по
специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов
современной энергетики

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2016. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована

NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO
9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru