

УДК 621.357.74

Н. П. ИВАНОВА, О. Н. БАЖАНОВА, И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТОНИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Тонирование — один из наиболее распространенных способов получения ярких цветных пленок на поверхности металлов и металлических покрытий, применяемых для декоративной отделки металлической фурнитуры, деталей приборов, циферблатов часов, сувенирных изделий [1, 2].

Наибольшее распространение в промышленности получил химический способ тонирования металлических покрытий из растворов, содержащих тиосульфат натрия и соль свинца или меди. Химический метод более прост в реализации, не требует наличия источника питания, но характеризуется разными оттенками получаемых покрытий, быстрым истощением раствора и поэтому трудной воспроизводимостью заданного цвета [3]. Лучшей воспроизводимостью цветов, более широкой цветовой гаммой и более светостойкими пленками обеспечивает электрохимический метод тонирования, хотя он и более трудоемок [4]. Кроме придания декоративного вида изделиям, тонирующие пленки повышают коррозионную стойкость гальванических покрытий, так как уменьшают их пористость. Однако в литературе отсутствуют сведения о коррозионной стойкости пленок, полученных на металлических поверхностях.

Цель данной работы — получение окрашенных пленок на никелевых покрытиях с использованием стационарного и импульсного режима электролиза и исследование их коррозионной стойкости. Использование импульсного режима электролиза для процесса тонирования никелевых покрытий предполагало получение более коррозионностойких пленок, как в случае использования импульсного тока для электроосаждения гальванических покрытий [5].

Методика эксперимента. Электрохимическое тонирование блестящих никелевых покрытий с толщиной покрытия 9 мкм проводили с использованием следующих растворов и режимов: электролит № 1 — хлорид никеля 50–75 г/л, хлорид аммония 25–45 г/л, роданид аммония 25–45 г/л; $t = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность тока (i) 0,01–0,02 А/дм², время обработки 2–20 мин; электролит № 2 — сульфат меди 8–15 г/л, тетраборат натрия 120–150 г/л; $t = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, пусковая плотность тока 0,2 А/м², время 1 мин, рабочая плотность тока 0,01–0,02 А/дм², время процесса 3–20 мин [6].

Для реализации импульсного режима электролиза использовали потенциостат ПИ-50-1 с программатором напряжений ПР-8. Постоянными параметрами являлись: температура 20–25 °С, плотность тока в импульсе (i_u) и время паузы ($\tau_n = 1\text{ с}$), изменялись время импульса (τ_u) и время электролиза. Для электролита № 1 плотность в импульсе $i_u = 0,2\text{ А/дм}^2$; $\tau_u = 0,5\text{--}5\text{ с}$; время электролиза 1–5 мин; для электролита № 2: $i_u = 0,06\text{ А/дм}^2$; $\tau_u = 2\text{--}50\text{ с}$; время электролиза 2–15 мин. В качестве анодов использовали никель, помещенный в чехол из хлорированной ткани, соотношение анодной и катодной площадей составляло 1:1. Сушку тщательно промытых деталей с нанесенными пленками проводили обдувкой теплым воздухом.

Электролиты готовили путем постепенного прибавления раствора основного компонента (соли меди или никеля) к раствору комплексобразующего вещества при тщательном перемешивании. Свежеприготовленные электролиты прорабатывали при плотности тока 0,1–0,3 А/дм² в течение 4 ч. Предварительная подготовка образцов состояла в щелочном обезжиривании и активации в солянокислом растворе (200 г/л) [6].

Изучение коррозионной стойкости окрашенных пленок проводили весовым методом с определением весового показателя коррозии (K_m , г/м²ч) в среде 3% NaCl, 0,005 М HCl, 0,1 М NaOH. Для определения пористости систем сталь–никель блестящий–пленка использовали метод наложения фильтровальной бумаги, обработанной в растворе (г/л): железосинеродистый калий — 10, натрий хлористый — 20. По количеству синих точек (поры до стали) оценивали пористость образцов (P , см²) [7].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. При электрохимическом тонировании получаемые пленки (Пл) отличаются хорошим сцеплением с основой, равномерностью цвета, привлекательным внешним видом.

Зависимость цвета пленок и их массы от условий проведения процесса тонирования

Номер электролита	Плотность тока i , А/дм ²	Время, τ , мин	Количество электричества Q , Амин/дм ²	Цвет пленки	Масса на единицу поверхности, $\Delta m/S$, мг/см ²
1	0,01	5	0,05	Светло-желтый	3,4
1	0,01	10	0,1	Желтый	6,9
1	0,01	15	0,15	Коричневый	14,6
1	0,01	20	0,2	Синий	16,4
1	0,02	5	0,1	Желтый	7,8
1	0,02	10	0,2	Синий	9,5
1	0,02	15	0,3	Серый	15,7
1	0,02	20	0,4	Светло-серый	16,3
2	Пусковая 0,2 рабочая 0,01	1 5	0,25	Фиолетовый	4,7
2	Пусковая 0,2 рабочая 0,01	1 10	0,3	Фиолетовый	5,0
2	Пусковая 0,2 рабочая 0,02	1,5 5	0,4	Бронзовый	6,2
2	Пусковая 0,2 рабочая 0,02	1,5 15	0,6	Синий	9,4
2	Пусковая 0,2 рабочая 0,02	1,5 20	0,7	Темно-синий	10,3

При электрохимическом тонировании на постоянном токе основным фактором, определяющим цвет получаемых пленок, является количество пропущенного электричества (таблица), с увеличением которого увеличивается толщина пленок и меняется их цвет. Для получения одинакового цвета пленок в электролите № 1 требуется примерно одинаковое количество пропущенного электричества. С увеличением плотности тока тонирования повышается коррозионная стойкость системы сталь—никель блестящий—пленка (уменьшается весовой показатель коррозии в 3% NaCl), что можно объяснить снижением пористости получаемых пленок.

При использовании импульсного режима электролиза также возможно получение различных по цвету пленок. При фиксированной плотности тока в импульсе с увеличением длительности импульса повышается толщина, и цвет пленок меняется от желтого к темно-синему и серому. Рост времени импульса от 0,5 до 5 с приводит к увеличению толщины пленки, повышает скорость образования пленки требуемого цвета в 1,5—2 раза по сравнению с электрохимическим и химическим тонированием.

Желтый цвет пленок на никелевом покрытии (отделка под золото) получается при следующих параметрах импульсного электролиза: для электролита № 1 — $i_u = 0,06$ А/дм², $\tau_u = 10$ с, $\tau_n = 1$ с, масса получаемых пленок 11,6 мг/см², время электролиза 2 мин, количество пропущенного электричества (Q) 0,11 Амин/дм², для электролита № 2 — $i_u = 0,2$ А/дм², $\tau_u = 5$ с, $\tau_n = 1$ с, масса получаемых пленок 9,4 мг/см², время электролиза 2 мин, количество пропущенного электричества 0,33 Амин/дм². В общем случае для получения желтого цвета пленок из обоих электролитов требуется примерно одинаковое количество пропущенного электричества при тонировании никелевых покрытий на постоянном (таблица) и импульсном токе.

Коррозионная стойкость системы сталь—никель блестящий—пленка зависит от толщины получаемых пленок, плотности тока тонирования и режима электролиза (рис. 1,2). С увеличением толщины пленки возрастает коррозионная стойкость системы, наиболее коррозионностойкие пленки получают из электролита № 2, в котором тонирование ведется при более высоких плотностях тока (рис. 1, 2, кривая 3). Химическая стойкость пленок, получаемых электрохимически в импульсном режиме электролиза, выше химической стойкости пленок, получаемых при постоянном токе, весовой показатель коррозии в 3% NaCl для различных по цвету пленок составляет 0,7—0,3 г/м²ч против 1,3—0,5 г/м²ч для электролита № 2 и 1,7—0,6 г/м²ч против 2,2—0,8 г/м²ч для электролита № 1 (рис. 1).

В 0,005 М растворе соляной кислоты окрашенные пленки не меняют своего цвета, но происходит их частичное растворение. Более стойкие пленки получены при импульсном режиме электролиза (рис. 2, кривые 3, 4). В 0,1 М растворе NaOH тонирующие пленки устойчивы.

Пористость образцов с желтыми тонирующими пленками, полученными из электролита № 1, составляет 0,2 и 0,1 см² для стационарного и импульсного режима осаждения, для электролита № 2 пористость составляет 0,4 и 0,2 см² соответственно.

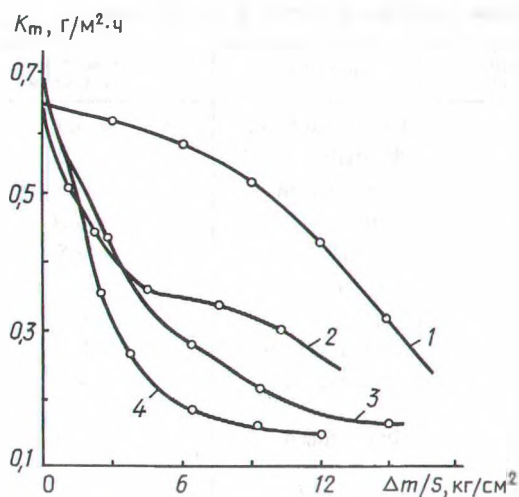


Рис. 1. Зависимость весового показателя коррозии пленок (K_m) от отношения массы пленок к площади покрываемых деталей ($\Delta m/S$) в 3% NaCl. Пленки получены при условиях: 1 — электролит № 1 при $i = 0,02$ А/дм²; 2 — № 1 при $i_u = 0,06$ А/дм², $\tau_u = 10$ с, $\tau_n = 1$ с; 3 — № 2 при $i_1 = 0,2$ А/дм², $\tau = 1,5$ мин, $i_2 = 0,02$ А/дм², $\tau = 3-20$ мин; 4 — № 2 при $i_u = 0,2$ А/дм², $\tau = 0,5-2$ мин, $\tau_u = 5$ с, $\tau_n = 1$ с

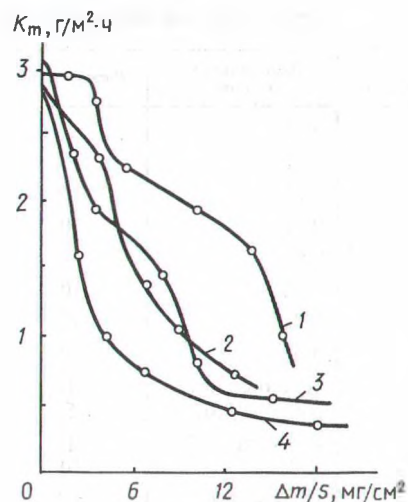


Рис. 2. Зависимость весового показателя коррозии пленок (K_m) от отношения массы пленок к площади покрываемых деталей ($\Delta m/S$) в 0,005 N HCl. Пленки получены при условиях: 1 — электролит № 1 при $i = 0,02$ А/дм²; 2 — № 2 при $i_1 = 0,2$ А/дм², $\tau = 1,5$ мин, $i_2 = 0,02$ А/дм², $\tau = 3-20$ мин; 3 — № 1 при $i_u = 0,06$ А/дм², $\tau_u = 10$ с, $\tau_n = 1$ с; 4 — № 2 при $i_u = 0,2$ А/дм², $\tau = 0,5-2$ мин, $\tau_u = 5$ с, $\tau_n = 1$ с

Высокую химическую стойкость тонирующих пленок, получаемых в импульсном режиме электролиза, можно, вероятно, объяснить тем, что в состав пленок кроме соединений тонируемого металла и металлов, входящих в состав тонирующих растворов, входят металлические никель или медь, осаждаемые электрохимически. Импульсный режим электролиза приводит к послойному электроосаждению никеля или меди, что уменьшает пористость пленок и повышает коррозионную стойкость системы.

Электролит № 2 более прост по составу и низкоконтентированный по ионам меди, однако после прохождения 0,01 Ач/л требует корректировки по сульфату меди. Электролит № 1 более стабильный, желтый цвет пленок получается при меньших затратах электричества, после прохождения 12,85 Ач/л (или при обработке 128,5 дм²) требуется корректировка по всем компонентам.

Таким образом, электрохимический способ тонирования характеризуется разнообразной цветовой гаммой, хорошим сцеплением получаемых пленок с основой и их высокой коррозионной стойкостью. Использование импульсного режима электролиза позволяет получить устойчивые окрашенные пленки с повышенной коррозионной стойкостью, превышающей в 1,5—2 раза коррозионную стойкость системы сталь—никель блестящий со стационарно получаемыми пленками, и в 3—3,5 раза коррозионную стойкость системы сталь—никель блестящий. Это дает возможность рекомендовать электрохимический метод тонирования с применением импульсного тока для повышения коррозионной стойкости никелевых покрытий и улучшения их декоративного вида.

Summary

The condition of electrochemical way of getting the painted films of nickel coverings and chemical characteristics of films formed in different modes of electrolysis. The films toned in the pulsed mode of electrolysis have the best corrosion resistance

Литература

1. Von A. Köhler. Antikfärbung metallischer Gegenstände // *Galvanotechnik*. 1990. N 10. B 3519.
2. Dr. Hermann Jehn. Elektrolytisches Färben von Metallgegenständen // *Galvanotechnik*. 1996. N 3. B 812.
3. Грачева М. П. Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения. М., 1972.
4. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под. ред. А. М. Гинберга. М., 1977.
5. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Киев, 1989.
6. Гальванотехника: Справ. Изд. Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А. и др. М., 1977.
7. Справочное руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. М., 1972.