

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**до виконання лабораторної роботи**  
**«Одержання чорних функціональних покриттів на сталях»**

для студентів спеціальності  
161 «Хімічні технології та інженерія»  
денної та заочної форм навчання

Затверджено  
редакційно-видавничою  
радою університету,  
протокол № 2 від 25.06.2020 р.

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2021

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Одержання чорних функціональних покриттів на сталях” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / уклад. С. А. Лещенко, В. В. Штефан, Н. О. Кануннікова. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2021.– 28 с.

Укладачі: С. А. Лещенко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»  
В. В. Штефан, докт. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»  
Н. О. Кануннікова, аспірант НТУ «ХПІ»

Рецензент            Б. І. Байрачний, д-р техн. наук, проф.

Кафедра технічної електрохімії

## ВСТУП

Серед технологічних процесів одержання захисно-декоративних покриттів особливе місце займає чорніння сталі, яке у більшості випадків можна віднести до хімічного фарбування.

Хімічне фарбування слід відрізнити від механічного фарбування, яке полягає в механічному нанесенні на поверхню матеріалу певного барвника. При хімічному фарбуванні в якості барвників виступають речовини, що утворюються в результаті хімічних реакцій в процесі самого фарбування. При цьому в цих реакціях може приймати участь і речовина матеріалу, що підлягає фарбуванню.

При традиційному хімічному фарбуванні сталі в чорний колір фарбниками можуть бути плівки оксидів заліза  $Fe_3O_4$ , фосфатів заліза або змішані оксидно-фосфатні сполуки, утворені в результаті окиснення поверхневого шару металу.

Крім того, чорний колір на поверхні сталевих деталей може бути отриманим в результаті осадження покриттів чорним нікелем (що містять нікель, цинк, сірку та органічні сполуки) або чорним хромом.

На даний момент значно поширені процеси так званого холодного оксидування сталі, які поєднують в собі ознаки оксидування і фосфатування сталі, але утворення покриттів глибокого чорного кольору на сталях різних марок пов'язано з утворенням на поверхні сталі плівки селеніду міді.

Ознайомлення з різноманітними процесами одержання чорних покриттів на сталях сприяє обґрунтованому визначенню оптимального способу обробки для кожного конкретного завдання.

Мета роботи – ознайомлення з процесами одержання чорних функціональних покриттів, виявлення впливу складів розчинів, режимів процесів та способів підготовки поверхні на якість, структуру, товщину, масу та інші властивості чорних функціональних покриттів на сталях різних марок.

## **1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ**

### ***1.1. Загальні характеристики***

Функціональні покриття чорного кольору на поверхні металів отримують для забезпечення максимального поглинання поверхнею світла (мінімального його відбиття), а також поглинання або передачі теплової енергії.

Процеси одержання оксидних покриттів на поверхні виробів з вуглецевої сталі або чавуну називають оксидуванням, воронінням, чорнінням. Товщина шару оксидів заліза складає 1–10 мкм. Від товщини цього шару залежить його колір, який змінюється від жовтого, бурого, вишневого, фіолетового, синього, сірого до глибокого чорного кольору.

Процеси одержання функціональних покриттів чорного кольору використовують:

- в оптичній техніці – для покриття елементів, що не повинні віддзеркалювати падаюче світло;
- у сонячних елементах, сонячних повітряних колекторах тощо – для забезпечення максимального поглинання енергії сонячного світла;
- у теплообмінних пристроях (радіаторах тощо) – для збільшення ефективності відведення тепла.

Декоративні чорні покриття на металах одержують з метою досягнення лише відповідного зовнішнього вигляду. Ступінь чорноти декоративних покриттів не завжди настільки важлива, як для функціональних, тому чорними можуть називати й темно-сірі покриття

різних відтінків. Вимоги до покриттів можуть поєднувати необхідність надання функціональних властивостей з вимогами до зовнішнього вигляду.

Для одержання покриттів чорного кольору на сталях використовують різноманітні способи, кожен з яких має свої переваги та недоліки. Найбільш поширеними способами є:

- термічне оксидування;
- кислотне оксидування;
- високотемпературне лужне оксидування;
- чорне фосфатування;
- одержання оксидно-фосфатних покриттів у кислих розчинах;
- чорне нікелювання;
- чорне хромування;
- холодне оксидування сталі.

Для таких традиційних технологій, як термічне оксидування (в розплавах, мастилах тощо), високотемпературне лужне оксидування, чорне декоративне фосфатування та одержання оксидно-фосфатних покриттів у кислих розчинах, головною перевагою є простота технологічної схеми процесу. Але зовнішній вигляд (колір) та функціональні властивості таких покриттів залежать від багатьох чинників, в тому числі від марки сталі. Захисні властивості таких покриттів, як правило, є досить низькими, і вони в багатьох випадках підлягають додатковій антикорозійній обробці.

## ***1.2. Термічне оксидування***

*Термічне оксидування* – це процес утворення оксидної плівки на металі при підвищених температурах і в кисневмісній атмосфері. Термічну обробку можна здійснювати на повітрі, у середовищі водяної пари, у мінеральних або рослинних маслах, у розплавах солей.

Термічне оксидування на повітрі використовується для одержання електроізоляційних плівок на пластинах чи стрічці електротехнічної сталі, що застосовуються для виготовлення трансформаторів, дроселів тощо.

Температура процесу термічного оксидування низьколегованих сталей або заліза складає 300–350 °С. Термічне оксидування легованих сталей здійснюють при температурах до 700 °С впродовж 60 хв.

Обробку в маслі або розплавлених солях використовують для одержання оксидних покриттів на інструментах. Товщина і колір одержаних покриттів залежать переважно від складу сплаву й температурного режиму обробки.

Утворення глибокої чорної плівки здійснюють 4–5-кратним нагріванням деталей до 450–470 °С з наступним завантаженням у лляну олію на 5–10 хв.

Чорні покриття на сталі можна отримати зануренням сталевих деталей у такі розплави:

- $\text{NaOH} : \text{NaNO}_2 = 4 : 1$  (мас.);  $t = 250\text{--}350$  °С,  $\tau = 20\text{--}30$  хв.;
- $\text{NaNO}_3$  + добавка  $\text{MnO}_2$ ;  $t = 350$  °С;
- $\text{NaOH} : \text{NaNO}_3 : \text{NaNO}_2 : \text{Na}_3\text{PO}_4 = 12 : 3 : 3 : 2$  (мас.);  $t = 340$  °С,  $\tau = 60$  хв.

Тривалість оксидування у розплавах, необхідного для утворення оксидної плівки чорного кольору, залежить від складу сплаву і температури обробки. Через високу температуру процес потребує пересторог і захисних заходів – деталі повинні бути сухими, контакт розплавів з органічними речовинами може бути вибухонебезпечним або призвести до розбризкування розплавів.

### 1.3. Кислотне оксидування

Обробка поверхні сталей у кислотних розчинах з метою надання їй чорного або синього кольору (так зване вороніння) відомо здавна. Кислотні розчини, так звані «іржаві лаки», викликають посилене ржавіння поверхні сталі з утворенням магнітного оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Найбільш відомі та поширені склади іржавих лаків такі:

|     |                               |                   |
|-----|-------------------------------|-------------------|
| № 1 | $\text{HCl}$ ( $\rho=1,19$ )  | 100 мл;           |
|     | $\text{HNO}_3$ ( $\rho=1,4$ ) | 130–140 мл;       |
|     | Окалина заліза                | 300 г;            |
|     | Залізна стружка               | 75–80 г.          |
| № 2 | $\text{HCl}$ ( $\rho=1,19$ )  | 18 г;             |
|     | $\text{HNO}_3$ ( $\rho=1,4$ ) | 50 г;             |
|     | Заліза хлорид $\text{FeCl}_3$ | 11 г;             |
|     | Залізна стружка               | 17 г;             |
|     | Сулема $\text{HgCl}_2$        | 2 г;              |
|     | Вода                          | 1 $\text{дм}^3$ . |

Обробку в іржавому лаці складу № 1 здійснюють таким чином: поліровані та знежирені деталі рівномірно покривають складом іржавого лаку, витримують одну годину при  $35\text{ }^\circ\text{C}$  та відносній вологості повітря 70 %. Потім виварюють у воді, підкисленій  $1\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$   $\text{HNO}_3$ , та висушують. Потім крацюють сталевими щітками. Операції покриття іржавим лаком, витримки, виварювання та сушки повторюють 3–4 рази, доки на поверхні не утворюється чорна плівка з синім відливом. Після цього деталі змащують маслом і процес вороніння вважається завершеним.

Процедура обробки в іржавому лаці складу № 2 схожа на попередню, але через наявність небезпечного компоненту (сулеми  $\text{HgCl}_2$ ) в ньому, його використання тут вважаємо недоцільним.

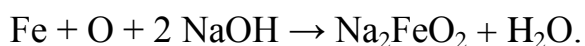
Міцність на стирання та корозійна стійкість покрить, одержаних методом кислотного оксидування, вища у порівнянні з покриттями,

одержаними іншими методами. Однак, головними недоліками такого процесу є трудомісткість і тривалість.

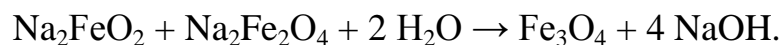
#### ***1.4. Високотемпературне лужне оксидування***

Для захисно-декоративного оксидування найбільш широко використовується хімічний спосіб, що дозволяє отримувати покриття товщиною до 3 мкм темно-синього або чорного кольору. Плівки, сформовані в лужних розчинах, досить поруваті і тому придатні як захисні покриття тільки в легких кліматичних умовах експлуатації виробів.

Основою процесу лужного хімічного оксидування сталі є реакція взаємодії металу з лугом і окислювачами. У гарячому концентрованому розчині їдкого лугу залізо переходить в розчин з утворенням сполуки Fe(II):



При підвищенні вмісту окислювача в розчині утворюються сполуки тривалентного заліза  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Чорна плівка, що формується при цьому на поверхні металу, складається переважно з магнітного оксиду заліза, що може утворюватися за реакцією:



Формування оксидної плівки починається з виникнення на поверхні металу її кристалічних зародків. У міру того, як оксид покриває метал, ізолюючи його від впливу розчину, зменшується швидкість розчинення заліза і утворення плівки. Товщина плівки залежить від співвідношення швидкостей процесів виникнення центрів кристалізації і зростання окремих кристалів. При великій швидкості першого процесу швидко



збільшується кількість кристалічних зародків, і вони зникаються, утворюючи тонку суцільну плівку. Якщо ж швидкість утворення зародків відносно невелика, створюються сприятливі умови для їх зростання і формування оксидної плівки більшої товщини.

Процес оксидування залежить від умов його проведення та складу сталі. При великій концентрації в розчині окислювача підвищується швидкість утворення кристалічних зародків оксиду і, внаслідок цього, формуються плівки невеликої товщини, а також зменшується кількість металу, що переходить до розчину. Зменшення концентрації окислювача сприяє збільшенню товщини плівки, але при надмірно малому його вмісті утворюється механічно нестійка плівка, що легко видаляється. Збільшення концентрації окислювача приводить до підвищення швидкості формування плівки в початковий період процесу. Підвищення концентрації їдкого лугу сприяє зростанню товщини плівки, але в сильно концентрованих розчинах на поверхні металу можуть виділятися пухкі осадки гідрооксиду заліза, що погіршує зовнішній вигляд покриття і знижує його захисну здатність.

Перемішування розчину сприяє відведенню продуктів розчинення заліза від поверхні металу, що призводить до зменшення кількості кристалічних зародків оксиду. При дуже великій швидкості перемішування порушуються умови одержання компактної плівки, вона стає пухкою, іноді у вигляді порошку. Швидкість формування магнітного оксиду заліза зменшується зі зниженням температури розчину, що призводить до зменшення швидкості виникнення центрів кристалізації і, отже, створює умови, що сприяють збільшенню товщини оксидного покриття.

На низьковуглецевих сталях формуються плівки глибокого чорного кольору, на високовуглецевих – чорного з сірим відтінком. Високовуглецеві сталі оксидуються швидше, ніж низьковуглецеві. Тому

при оксидуванні низьковуглецевих сталей застосовують розчини з підвищеною концентрацією гідроксидів.

Основним фактором, що впливає на процес оксидування сталі, є концентрація в розчині гідроксидів, нітратів або нітритів калію або натрію. Зазвичай процес йде при температурі кипіння розчину або близькою до неї, яка визначається в основному вмістом лугу. Так, температура кипіння розчинів, що містять 800, 900, 1000 г·дм<sup>-3</sup> NaOH, буде відповідно 142, 147, 152 °С.

Для отримання більш товстих оксидних плівок підвищують концентрацію лугу в розчині. Однак дуже концентровані розчини рідко застосовують, тому що в них частіше може утворюватися на поверхні деталей пухкий наліт гідроокису заліза. У розчинах лугу з температурою кипіння 150–155 °С формуються блискучі плівки глибокого чорного кольору. При підвищенні температури до 155–163 °С іноді утворюються нерівномірні плямисті покриття. У розчинах, температура кипіння яких досягає 163–165 °С, формуються сірувато-чорні матові плівки. Присутність у розчині нітритів сприяє утворенню блискучих покриттів з синюватим відтінком, присутність нітратів – отриманню злегка матових плівок чорного кольору.

Тривалість оксидування при певному температурному режимі залежить від марки сталі. Із зниженням вмісту вуглецю вона збільшується. Наприклад, оксидування сталей здійснюють при 135–155 °С в розчині складу (г·дм<sup>-3</sup>):

|   |          |
|---|----------|
| NaOH  | 600–700; |
| NaNO <sub>2</sub>   | 200–250; |
| K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] або KMnO <sub>4</sub> | 5–10.    |

Тривалість процесу:

- сталі, що містять >0,7 % вуглецю – 15–20 хв.;
- сталі, що містять 0,7–0,4 % вуглецю – 20–40 хв., бажано при 135–145 °С;

- сталі, що містять 0,4–0,1 % вуглецю, – 40–60 хв., бажано при 145–155 °С;
- хромонікелеві сталі – 60–120 хв.;
- чавун і кремністі сталі – 30–60 хв.

Добавку  $K_4[Fe(CN)_6]$  або  $KMnO_4$  додають до розчину для запобігання утворенню червоно-бурого нальоту гідроксиду заліза на поверхні виробів при оксидуванні.

Для покращення антикорозійних властивостей покриттів порівняно великої товщини рекомендовано використання дво- або тристадійного оксидування.

При двостадійній обробці на першій стадії протягом 20–30 хв. здійснюють обробку в розчині з меншою концентрацією луку ( $г \cdot дм^{-3}$ ), де формується тонка, але щільна плівка:

Стадія 1:      $NaOH$  – 500–600;  
                    $NaNO_3$  – 50–100;  
                    $NaNO_2$  – 50–100.

На другій стадії обробка здійснюється протягом 30–40 хв. у більш концентрованому розчині ( $г \cdot дм^{-3}$ ), де відбувається збільшення товщини оксидної плівки:

Стадія 2:      $NaOH$  – 700–800;  
                    $NaNO_3$  – 75–125;  
                    $NaNO_2$  – 75–125.

Ще більш дрібнозернисті та щільні оксидні покриття порівняно великої товщини формують при тристадійній обробці у наступних розчинах ( $г \cdot дм^{-3}$ ):

|           |                   |                   |                    |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Стадія 1: | $NaOH$ – 400–600; | $t = 150–175$ °С; | $\tau = 10–15$ хв. |
| Стадія 2: | $NaOH$ – 400–500; | $t = 133–137$ °С; | $\tau = 10–15$ хв. |
|           | $NaNO_2$ – 70–80; |                   |                    |
| Стадія 3: | $NaOH$ – 450–550; | $t = 147–152$ °С; | $\tau = 120$ хв.   |
|           | $NaNO_3$ – 60–70; |                   |                    |

Багатостадійне оксидування є більш трудомістким, однак сприяє підвищенню якості оксидних покриттів.

Поліпшенню якості оксидних покриттів сприяє також попередня обробка сталевих виробів у 10–15 %-му розчині калію хромату або біхромату. При цьому на поверхні металу утворюється тонка оксидна плівка, що запобігає виділенню нальоту гідроксиду заліза в початковій стадії лужного оксидування.

Оксидні покриття глибокого чорного кольору можуть бути отримані тільки після того, як в розчині, незалежно від його складу, накопичиться невелика кількість солей заліза. Для цього розчин після приготування деякий час опрацюють, завантаживши випадкові деталі. Замість опрацювання розчину в нього можна ввести 3–5 г·дм<sup>-3</sup> заліза сульфату. Інтенсивність забарвлення оксидних плівок помітно зростає після просочення їх мінеральними маслами з подальшим протиранням дрантям.

### ***1.5. Чорне фосфатування [2]***

Процеси чорного фосфатування становлять інтерес для оптичного приладобудування. Обробка здійснюється послідовно у двох розчинах:

- у першому – на поверхні утворюється покриття чорного кольору;
- у другому – відбувається заповнення пор та утворення другого шару фосфатної плівки.

Утворені таким способом плівки чорного кольору мають кращий зовнішній вигляд та підвищену корозійну стійкість у порівнянні з плівками, одержаними звичайним способом.

Попереднє фосфатування здійснюється в одному з наступних розчинів (г·дм<sup>-3</sup>):

|   | Розчин № 1 | Розчин № 2 |
|---|------------|------------|
| Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 23         | –          |
| Сталева стружка                                 | –          | 5          |

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| ZnO                             | 8     | 8     |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 32    | 50    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1     | 1     |
| Температура $t$ , °C            | 90–95 | 90–95 |
| Тривалість $\tau$ , хв.         | 5–10  | 5–10  |

Фосфатне пасивування здійснюється у розчині складу (г·дм<sup>-3</sup>):

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 150   |
| Препарат Мажеф                    | 30    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 3     |
| Температура $t$ , °C              | 50–60 |
| Тривалість $\tau$ , хв.           | 10–15 |

### ***1.6. Одержання оксидно-фосфатних покриттів у кислих розчинах***

Процес утворення оксидно-фосфатних плівок має багато спільного з процесом фосфатування. Його можна проводити в розчинах, що містять первинні фосфати заліза, марганцю або цинку, з добавкою нітратів кальцію, стронцію і барію. Зі збільшенням концентрації в розчині нітратів зменшуються розміри кристалів фосфатного шару, плівка стає гладкою, тонкою, набуває темно-синього забарвлення. На поверхні металу утворюється тонкий оксидно-фосфатний шар. Аналогічних результатів досягають при обробці сталі в розчині, що містить невелику кількість фосфорної кислоти і нітрати.

Утворення оксидно-фосфатної плівки в зазначених розчинах визначається концентрацією їх компонентів. При малому вмісті нітратів і високій концентрації кислоти відбувається інтенсивне травлення металу і плівка не утворюється. Оптимальне співвідношення компонентів залежить від природи нітратів. Так, при концентрації 15–20 г·дм<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> допускається вміст нітратів одновалентних металів у межах від 20 до

300 г·дм<sup>-3</sup>, двовалентних – від 20 до 100 г·дм<sup>-3</sup>, тривалентних – від 10 до 20 г·дм<sup>-3</sup>. Оксидно-фосфатні плівки глибокого чорного кольору утворюються в розчинах, що містять нітрати лужноземельних металів. Забарвлення плівки залежить також від вмісту у сплаві вуглецю і легуючих компонентів. Плівка чорного кольору утворюється на малолегованих сталях.

Оксидно-фосфатні покриття формуються в розчинах, що містять первинні фосфати заліза, марганцю, цинку або ортофосфорну кислоту і окислювачі – барію нітрат або кальцію нітрат, а також марганцю діоксид. Оптимальний вміст ортофосфорної кислоти H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> становить 2–10 г·дм<sup>-3</sup>, кальцію нітрату – 60–100 г·дм<sup>-3</sup>. Підвищення концентрації ортофосфорної кислоти від 2–3 до 8–10 г·дм<sup>-3</sup>, а також застосування барію нітрату замість кальцію нітрату сприяють підвищенню захисної здатності плівки. Введення в розчин 10–20 г·дм<sup>-3</sup> марганцю діоксиду покращує зовнішній вигляд покриття.

Для отримання оксидно-фосфатних покриттів на виробках з вуглецевої і легованої сталі використовують склади розчинів і режими роботи, наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Склади розчинів і температурний режим безлужного оксидування чорних металів

| Номер розчину | Температура, °С | Концентрація компонентів, г·дм <sup>-3</sup> |                                   |                  |                                |
|---------------|-----------------|--|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|
|               |                 | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>            | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | MnO <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| 1             | 94–98           | 10–20  |                                   |                  | 1–3                            |
| 2             | 94–98           |  | 80–100                            | 11–12            | 0,5–2,5                        |
| 3             | 98–100          | 15–30  |                                   | 0,5–1,0          | 0,5–1,0                        |
| 4             | 98–100          |  | 80–100                            | 10–15            | 4–5                            |
| 5             | 98–100          | 80–100                                       |                                   | 0,5–1,0          | 1–2                            |

Для обробки вуглецевих сталей можна використовувати будь-який із зазначених розчинів. Для обробки чавуну рекомендований розчин 2, для загартованих сталей – розчин 4. При обробці легованих сталей застосовують розчини з дещо підвищеною концентрацією  $H_3PO_4$ . При температурі розчину, нижчій за  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , формується більш крупнокристалічне покриття, і його експлуатаційні властивості, особливо захисна здатність, погіршуються. До таких саме результатів призводить зменшення концентрації  $H_3PO_4$ . Тривалість обробки виробів у розчинах 1–4 складає 40–60 хв., у розчині 5 – 40–45 хв.

Обробка виробів у розчинах, що містять  $Ba(NO_3)_2$ , іноді супроводжується появою на їх поверхні білого нальоту нерозчинних солей. При використанні  $Ca(NO_3)_2$  таких явищ майже не спостерігається.

Процес оксидування у безлужних розчинах супроводжується виділенням водню. Припинення виділення газу вказує на те, що формування оксидно-фосфатної плівки завершено і вироби можна вивантажувати з ванни.

### ***1.7. Чорне нікелювання***

Чорні нікелеві покриття використовуються з декоративною метою, а також в оптиці як світлопоглинальні покриття. В спеціальній літературі електроліти чорного нікелювання класифікують як електроліти для осадження сплаву Ni-Zn.

Крім солей нікелю і цинку до складу електроліту входять сірковмісні сполуки – переважно роданіди, які легко відновлюються на катоді з утворенням сульфідів нікелю та цинку.

Покриття «чорним нікелем» мають більш високу твердість і міцність у порівнянні з оксидними плівками.

Товщина покриття чорним нікелем зазвичай не перевищує 0,5–0,7 мкм, внаслідок чого корозійна стійкість таких осадів є низькою.

Крім того, вони мають погане зчеплення зі сталлю, тому перед осадженням чорного нікелю на сталеві деталі необхідно попередньо нанести підшар нікелю (товщиною від 5 мкм), міді (від 8 мкм) або цинку (від 10 мкм).

Якісний склад покриття чорного нікелю залежить від типу електроліту і режиму електролізу. При використанні електролітів з роданідами покриття мають такий склад (мас.%):

- нікелю 40–60;
- цинку 20–30;
- сірки 10–14;
- органічних сполук (переважно невизначеного складу) >10 %.

Найбільш поширені склади електролітів і режими осадження покриття чорним нікелем наведені у табл.2.

Таблиця 2 – Електроліти та режими чорного нікелювання

| Компоненти розчинів         | № 1      | № 2     | № 3     | № 4     |
|-----------------------------|----------|---------|---------|---------|
| Нікелю сульфат              | 50       | 75      | 50      | 50      |
| Цинку сульфат               | 25       | 25      | 25      | 25      |
| Нікель-амонію сульфат       | –        | 45      | –       | –       |
| Амонію сульфат              | 15       | –       | 15      | 15      |
| Калію роданід               | 32       | –       | 25      | 30      |
| Натрію роданід              | –        | 15      | –       | –       |
| Кислота борна               | –        | 25      | –       | –       |
| Натрію ацетат               | –        | –       | –       | 15      |
| Кислота лимонна             | –        | –       | 2       | –       |
| pH                          | 4,5–5,5  | 5,6–5,9 | 5,2–5,5 | 4,5–5,5 |
| $t, ^\circ\text{C}$         | 18–25    | 40–50   | 18–25   | 30–40   |
| $j_k, \text{A}/\text{дм}^2$ | 0,1–0,15 | 1,0–1,3 | 0,1     | 0,1–0,3 |



Покриття саме чорного кольору утворюються у певному діапазоні співвідношень температури електроліту та катодної густини струму, поданому на рис.1.

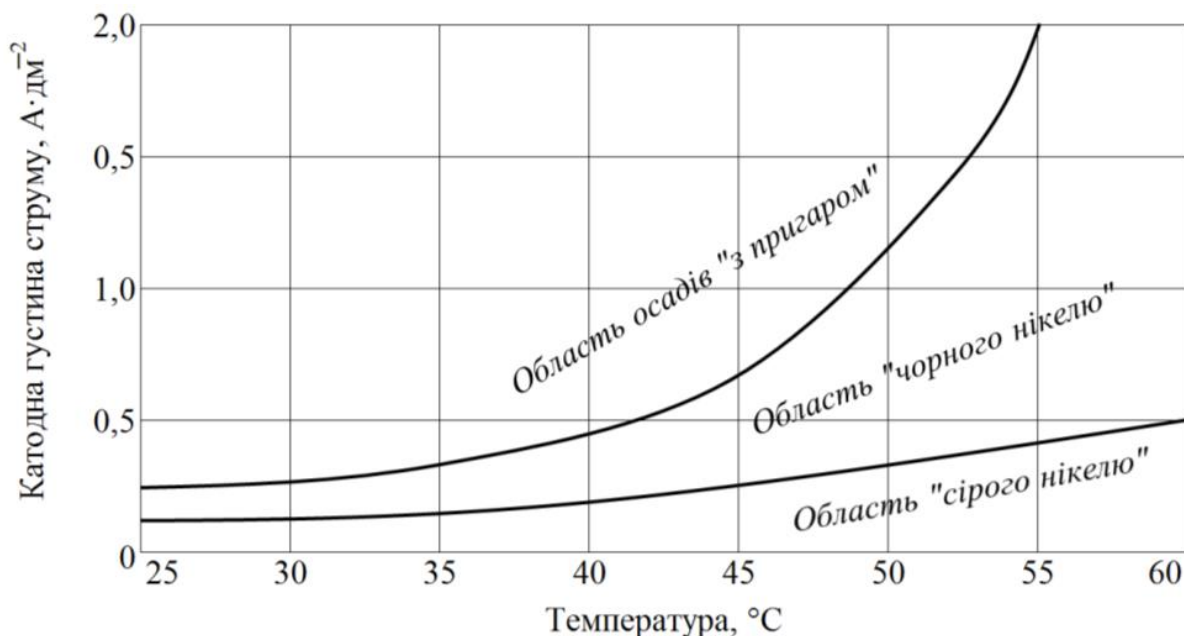


Рисунок 1 – Залежність зовнішнього вигляду осаду “чорного нікелю” від температури та густини струму

Для підвищення корозійної стійкості та опору стиранню чорні нікелеві покриття слід промаслювати або покривати безбарвним лаком.

### **1.8. Чорне хромування**

Чорні хромові покриття використовуються для нанесення захисно-декоративних та функціональних покриттів з низьким коефіцієнтом відбиття світла.

Процеси чорного хромування характеризуються поганою розсіювальною здатністю. У зв'язку з низькою корозійною стійкістю чорного хрому рекомендовано нанесення підшару нікелю або молочного хрому.

Рекомендовані [2] склади електролітів чорного хромування ( $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ ):

|  | № 1    | № 2     |
|--|--------|---------|
| $\text{CrO}_3$   | 50–400 | 300–350 |
| $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$           | 3–7    | –       |
| $\text{NaNO}_3$  | –      | 7–10    |
| $\text{AlF}_3$   | 2–5    | –       |
| $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$                           | –      | 5–7     |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$  | 8–20   | 12–15   |
| Температура $t$ , °C   | 10–30  | 15–25   |
| Катодна густина струму $j_k$ , $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ | 15–30  | 20–75   |

Електроліти чорного хромування не повинні містити сульфатної кислоти.

### ***1.9. Холодне оксидування сталі***

Останнім часом набули популярності процеси так званого холодного оксидування сталі. В таких процесах одержання покриттів чорного кольору здійснюється у розчинах, що містять сполуки Se(IV) та Cu(II). Головними перевагами цих процесів є відносна простота технологічної схеми (у порівнянні з гальванічними покриттями) та стабільність зовнішнього вигляду покриття, що не залежить від марки сталі. Але ці переваги перекреслює головний недолік: тільки чорне покриття майже не захищає сталеву основу від атмосферної корозії, тому потребує додаткової антикорозійної обробки (ущільнення у гідрофобних або водорозчинних маслах, воскових композиціях та лакових сполуках).

Засіб холодного чорніння цинку, що містить молібдати (Ultra Blak 460), в Україну не поставляється. Засіб, що містить сполуки антимонію та нікелю (Insta Blak Z360), в наших дослідженнях поки не розглядався внаслідок токсичності.

### ***1.10. Підвищення захисної здатності оксидних і оксидно-фосфатних покриттів***

Захисна здатність оксидних і оксидно-фосфатних покриттів може бути значно підвищена обробкою їх у пасивуючих розчинах, просоченням мінеральними маслами або консистентними мастилами, гідрофобізацією поверхні. Така обробка проводиться після промивання в проточній воді і сушки виробів. Промивання повинне бути особливо ретельним, бо залишки на поверхні металу робочих розчинів, особливо оксидно-фосфатних, що мають кислу реакцію, можуть в подальшому сприяти розвитку корозії. Якщо є сумніви в якості промивання оксидованих виробів, доцільно їх обробити в розчині, що містить 30–50 г/дм<sup>3</sup> хромового ангідриду.

Як основу пасивуючих розчинів зазвичай використовують хромати. Широке застосування знаходить розчин, що містить 50–100 г/дм<sup>3</sup>  $K_2Cr_2O_7$  або  $Na_2Cr_2O_7$  при рН=4,5–5,0. Обробку здійснюють при температурі 80–90 °С протягом 15–20 хв. Процес пасивування можна прискорити, використовуючи розчин, що містить 50–100 г/дм<sup>3</sup>  $K_2Cr_2O_7$  і 5–10 г/дм<sup>3</sup>  $NaOH$  або  $Na_2CO_3$  при рН=6–7,5. Температура розчину 90–95 °С, тривалість обробки 5–10 хв. Поліпшення антикорозійних властивостей покриття при такій обробці досягається за рахунок утворення тонкого пасивуючого шару на ділянках металу в глибині пор оксидної плівки.

Для просочення покриттів використовують мінеральні масла – веретенне, вазелінове, консистентні мастила. Їхня захисна дія збільшується, якщо вони містять добавки інгібіторів корозії. Оксидовані вироби попередньо ретельно промивають у воді, сушать до видалення слідів вологи, після чого занурюють на 5–10 хв. в нагріте до 105–120 °С мінеральне масло. Для поліпшення змочуваності оксидної плівки маслами можна застосовувати попередню обробку виробів в 1–2 %-му розчині господарського мила в кип'яченій воді або конденсаті при температурі

90–100 °С протягом 2–5 хв. Після такої обробки вироби сушать гарячим повітрям або відразу занурюють в нагріту олію. При цьому поверхня металу добре змочується маслом, але погано змочується водою, що сприяє просочуванню оксидної плівки. Консистентні мастила слід змішувати з розчинником у співвідношенні від 1 : 10 до 1 : 20, що полегшує умови просочення і виключає подальше протирання виробів дрантям.

Просочення оксидних покриттів мінеральними маслами неприйнятне при оксидуванні на автоматичних лініях через неможливість виконання операції протирання. У цих випадках можна застосувати просочення 3–6 % розчином емульсолу, який широко використовується як мастильно-охолоджувальна рідина при механічній обробці металів, з подальшою сушкою при 100–110 °С.

Якщо за умовами експлуатації виробів можна застосовувати просочення оксидних покриттів маслами і мастилами, доцільно проводити їх гідрофобізацію. Для цього оксидовані вироби занурюють на кілька хвилин у 7–10 %-й розчин кремнійорганічної гідрофобізуючої рідини ГФЖ 136-41 в толуолі, чотирехлористий вуглець або бензин.

Сушку здійснюють послідовно:

при 15–30 °С – 20–30 хв.;

при 60–90 °С – 30–40 хв.;

при 170–180 °С – 2–3 год.

Прискорений режим сушки:

при 15–30 °С – 20–30 хв.;

при 100–130 °С – 45–60 хв.

Для підвищення адгезії гідрофобізуючої плівки до металу в розчин ГФЖ додають 0,3 % затверджувача АДЕ–3. Сушку здійснюють при 18–25 °С протягом 30 хв. і при 60 °С – протягом 3 год.

### Запитання для самоконтролю

1. Порівняйте якісний склад чорних покриттів на сталевій основі, одержаних різними способами, поданими в теоретичній частині.
2. Яку товщину можуть мати чорні покриття, одержані кожним із способів, розглянутих в теоретичній частині?
3. Як оцінити корозійну стійкість чорних функціональних покриттів?
4. Як визначити міцність зчеплення чорних функціональних покриттів з основою?
5. Яку небезпеку може мати використання кожного із способів одержання чорних функціональних покриттів?
6. Переваги та недоліки процесів термічного оксидування.
7. Порівняйте умови використання кислотного і високотемпературного лужного оксидування.
8. Порівняйте доцільність використання процесів чорного фосфатування і одержання оксидно-фосфатних покриттів у кислих розчинах.
9. Переваги та недоліки чорного нікелювання сталей.
10. Переваги та недоліки чорного хромування сталей.
11. Чому процеси холодного оксидування сталей набули великої популярності?
12. Які недоліки мають процеси холодного оксидування сталей?
13. Що таке «іржавий лак»?
14. Запропонуйте процес нанесення чорного функціонального покриття для серійного виробництва (деталі виготовлені з однієї марки сталі).
15. Запропонуйте процес нанесення чорного функціонального покриття для одиничного виробництва (деталі можуть бути виготовлені зі сталей різних марок).

## 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### 2.1. Завдання на проведення експерименту

- 1) Підготувати необхідне обладнання для проведення експерименту.
- 2) Підготувати сталеві зразки для нанесення покриттів.
- 3) Приготувати робочі розчини.
- 4) Здійснити осадження покриттів згідно зі своїм варіантом завдання.
- 5) Оцінити зовнішній вигляд одержаних покриттів, зчеплення покриття з основою.
- 6) Вихідні дані подати у звіті у вигляді табл.3.
- 7) Результати експериментів представити у звіті у вигляді табл.4.
- 8) За результатами роботи зробити висновки.

Таблиця 3 – Завдання на проведення експерименту

| № | Підготовка поверхні перед нанесенням покриття | Склад робочого розчину, г·дм <sup>-3</sup> | Режим осадження покриття | Примітки |
|---|---|--|--------------------------|----------|
| 1 |   |  |                          |          |
| 2 |   |  |                          |          |
| 3 |   |  |                          |          |

Таблиця 4 – Результати експериментів й розрахунків

| № | Зовнішній вигляд покриття | Зчеплення покриття з основою | Корозійна стійкість покриття | Примітки |
|---|---------------------------|------------------------------|------------------------------|----------|
| 1 |                           |                              |                              |          |
| 2 |                           |                              |                              |          |
| 3 |                           |                              |                              |          |

## ***2.2. Технологія оксидування чорних металів***

Технологічний процес отримання оксидних і оксидно-фосфатних покриттів включає механічну і хімічну підготовку поверхні виробів, оксидування і подальшу обробку покриття з метою підвищення його стійкості проти корозії. При виконанні підготовчих операцій переслідують такі ж цілі, як і у ході підготовки перед нанесенням металевих покриттів: згладжування мікрощорсткості, очищення від механічних і хімічних забруднень, іноді – надання декоративного вигляду. Особливо ретельно повинна проводитися очистка перед отриманням оксидно-фосфатних покриттів, тому що використані розчини мають кислотну реакцію і не мають знежирювальної дії. Активацію поверхні металу в цьому випадку проводять в 5–6 %-му розчині фосфатної кислоти.

Для приготування розчину оксидування спочатку розчиняють у воді їдкий луг, потім додають окислювачі і нагрівають до кипіння. Температура, при якій відбувається кипіння, служить показником правильності складу розчину. Якщо вона перевищує необхідну температуру, значить, у ванні бракує води, якщо ж температура нижча за необхідну – це свідчить про брак їдкого лугу.

При експлуатації ванни лужного оксидування склад розчину змінюється внаслідок випаровування води, розкладання окислювачів, накопичення солей, заліза. Про необхідність його коригування можна судити по зміні температури кипіння розчину і зовнішнього вигляду оксидного покриття. Підвищення температури кипіння вказує на необхідність додавання води, її зменшення – на необхідність додавання лугу. Збільшення концентрації гідроксиду натрію в 1 дм<sup>3</sup> розчину на 10 г призводить до підвищення температури кипіння приблизно на 1 °С. Для усунення зеленуватого відтінку покриття у ванну додають окислювач. Ця ж добавка, а також деяке зниження температури кипіння розчину сприяють усуненню червонувато-бурого нальоту.

Осад солей заліза, що накопичується на дні ванни, потрібно періодично видаляти, уникаючи при цьому скаламучування розчину.

В лужному оксидувальному розчині слід одночасно обробляти тільки вироби, виготовлені з подібних марок сталі. Це сприяє отриманню однорідного забарвлення плівок. На виробих не допускається паяних з'єднань і сполучень з іншими металами, які, руйнуючись в лужному розчині, можуть погіршити якість оксидування.

Для приготування оксидно-фосфатного розчину його компоненти розчиняють в окремих порціях води, після чого зливають разом. Нітрат кальцію можна приготувати в цехових умовах розчиненням вапна в азотній кислоті. Нітрат барію вводять в гарячу воду при інтенсивному перемішуванні. Двоокис марганцю є малорозчинним у розчині оксидування. Щоб уникнути скаламучування при завантаженні й вивантаженні виробів,  $MnO_2$  поміщають на дно ванни в мішечках з бавовняної тканини.

Контроль оксидно-фосфатних розчинів складається з щоденного визначення їх кислотності і періодичного аналізу на вміст нітратів. Кислотність, як прийнято при аналізі ванн фосфатування, виражають в «точках». Одна точка відповідає кількості мілілітрів 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування 10 мл робочого розчину. Найменша кількість вільної фосфатної кислоти, при якій формуються оксидно-фосфатні покриття, відповідає 3,5–4 точкам. Для підвищення кислотності на одну точку, додають 1 г фосфатної кислоти на 1 л розчину. Коригування по кислоті здійснюють після обробки у ванні кількох завантажень деталей. Кількість нітратів, яку необхідно додати у ванну, визначають за даними хімічного аналізу розчину.

В процесі оксидування допускається періодично вивантажувати оброблювані вироби з ванни, промивати їх у воді, після чого продовжувати оксидування. Якість покриття контролюють зовнішнім оглядом за



інтенсивністю й рівномірністю забарвлення оксидної плівки. Дрібні деталі слід завантажувати у ванну в сітчастих сталевих корзинах, які необхідно періодично струшувати, щоб забезпечити рівномірну дію розчину на всю поверхню.

Після оксидування вироби промивати спочатку в непроточній, а потім у проточній воді. Перша з них використовується для доповнення убутку води, що випаровується при роботі ванни оксидування.

Промивання виробів після оксидування потрібно проводити дуже ретельно, бо залишки солі на металі можуть спричинити його корозію. Для перевірки повноти промивання на поверхню виробу наносять 2–3 краплі спиртового розчину фенолфталеїну або перевіряють кислотність промивної води фільтрувальним папером, змоченим зазначеним розчином. У присутності слідів лугу фенолфталеїн забарвлюється в рожевий колір. Для більш повного видалення залишків лугу іноді застосовують додаткову промивку окисдованих виробів у 3–5 %-му розчині хромового ангідриду. Неякісні покриття видаляють обробкою виробів у 10–15 %-му розчинах сульфатної або хлоридної кислот.

Контроль якості оксидних і оксидно-фосфатних покриттів здійснюється зовнішнім оглядом і визначенням їх захисних властивостей. При зовнішньому огляді на поверхні окисдованих виробів не повинно бути пошкоджень покриття, пухкого нальоту. Якщо проводиться декоративне оздоблення, то його зовнішній вигляд має відповідати еталонному зразку, прийнятому на виробництві.

Захисну здатність оксидних покриттів на сталі перевіряють, занурюючи вироби в розчин, що містить  $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  сульфату міді. Покриття можна вважати таким, що витримало випробування, якщо на поверхні виробу протягом 30 с не з'являються темні плями контактної міді.

Для контролю якості пасивування корозійностійкої сталі використовують розчин, що містить:

Міді сульфату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Кислоти сульфатної  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$8\text{--}4 \text{ см}^3 \cdot \text{дм}^{-3}$ .

До появи на поверхні сталі плями контактно виділеної міді повинно пройти не менше 4–5 хв.

### ***2.3. Методика проведення експерименту***

1) Приготування розчину:

- розрахувати кількість необхідних компонентів для приготування розчину заданого складу;
- перевірити у викладача розрахунки і запропонувати порядок приготування;
- зважити всі необхідні компоненти на лабораторних вагах;
- нагріти воду до  $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- розчинити компоненти розчину у визначеному порядку;
- відфільтрувати розчин від механічних забруднень через фільтрувальний папір;
- нагріти розчин до робочої температури.

2) Підготовка сталевих зразків:

- одержати зразки, на які необхідно нанести покриття;
- визначити площу поверхні зразків, що підлягають нанесенню покриття;
- за допомогою шліфувального паперу здійснити механічне шліфування зразка;
- знежирити поверхню зразка з використанням наявного засобу;
- промити водою;
- здійснити травлення поверхні зразка у розчині сульфатної або хлоридної кислоти;

- промити водою та висушити фільтрувальним папером;
- зважити зразок на аналітичних вагах;
- активувати поверхню зразка впродовж кількох секунд у розчині хлоридної кислоти концентрацією 50–100 г·дм<sup>-3</sup>;

- промити поверхню зразка швидко й ретельно спочатку у проточній, а потім у дистильованій воді.

### 3) Нанесення покриття:

- переконатись, що температура розчину відповідає робочій температурі процесу;

- завантажити зразок у робочий розчин на заданий час;

- після нанесення покриття зразок промити, висушити та зважити на аналітичних вагах;

- у разі отримання неякісного покриття визначити причину браку (й обговорити з викладачем), зняти неякісне покриття і здійснити повторне осадження покриття.

4) Оцінка зовнішнього вигляду покрить, визначення якості зчеплення покриття з основою та корозійної стійкості.

5) Повторити виконання п.2–4 для наступних зразків.

## **2.4. Оформлення роботи**

В оформлення роботи необхідно включити:

1) назву роботи;

2) мету роботи;

3) основні теоретичні положення;

4) завдання на проведення експерименту (у вигляді табл.8);

5) методику проведення експерименту з описом обраної технології підготовки поверхні;

6) розрахункові формули;

- 7) безпосередньо розрахунки та їх результати (у вигляді табл.9);
- 8) висновок (аналіз одержаних результатів).

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТЗВО-ХПІ-3.01-2018 «Текстові документи у сфері навчального процесу. Загальні вимоги до виконання».

### Список літератури

1. Гальванотехника. Справочник / Ф. Ф. Ажогин.— Москва: Металлургия.— 1987.— 736 с.
2. Технология электрохимических покрытий / М. А. Дасоян.— Ленинград: Машиностроение.— 1989.— 391 с.
3. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий: учебное пособие / Т. Е. Цупак.— Москва: Химия.— 1980.— 160 с.
4. «Оксидирование черных металлов».— Режим доступа: [http://metallichekiy-portal.ru/articles/zashita\\_ot\\_korrozii\\_metalla/oksidirovanie/chermet/](http://metallichekiy-portal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/oksidirovanie/chermet/)
5. «Теоретические основы и технология химического фосфатирования стали».— Режим доступа: [https://zctc.ru/sections/tehnologicheskij\\_process\\_fosfatirovaniya](https://zctc.ru/sections/tehnologicheskij_process_fosfatirovaniya)

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторної роботи

“Одержання чорних функціональних покриттів на сталях”

для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

денної та заочної форм навчання

Укладачі: ЛЕЩЕНКО Сергій Анатолійович

ШТЕФАН Вікторія Володимирівна

КАНУННІКОВА Надія Олександрівна

Відповідальний за випуск проф. Тульський Г. Г.

Роботу до видання рекомендував проф. Пітак Я.М.

Редактор О. І. Шпільова

План 2020 р., поз. 140

Підп. до друку 16.16.2021. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.

Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 1,5.

Наклад 50 прим. Зам. № \_\_\_\_\_. Ціна договірна

---

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

---

Самостійне електронне видання