Доктор техн. наук С. Я. Пасечник

ВОДОРОДНАЯ ПОРИСТОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО РЕВЕРСИРОВАНИЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА *

Быстрый рост промышленности в нашей стране все более остро выдвигает вопросы экономии металлов и защиты их от коррозии.

Стальные аппараты и их детали, в производственных условиях подвергающиеся воздействию щелочных растворов, необходимо покрывать слоем никеля для защиты от разрушения. Детали аппарата, покрытые никелем в щелочных растворах, практически не изнашиваются. На поверхность деталей электролитическим путем наносится слой никеля. Слой может быть различного качества и толщины. Хорошая защита деталей обеспечивается беспористым слоем покровного металла по всей покрываемой поверхности.

Получение электролитическим способом плотного, не имеющего пор, слоя никеля на углеродистой стали связано с большими трудностями, так как на катоде одновременно с никелем выделяется водород, способствующий появлению пор в покровном слое. Механизм образования водородных пор привлекает большое внимание исследователей, но до сих пор этот вопрос не разрешен.

Нами были испытаны различные методы получения беспористого слоя никеля и изучена технология электролитического нанесения толстого слоя никеля на стальные заводские детали.

В настоящей работе приведено описание и разобран метод получения беспористого слоя никеля на стали путем периодического реверсирования (перемены направления) постоянного тока на электродах при электролизе.

В литературе имеются сведения о результатах исследований с использованием методов электролиза, наложения переменного тока на постоянный и изменения направления постоянного тока на электродах.

В работах Н. И. Степанова, Н. А. Изгарышева, С. С. Бермана, В. И. Скирстымонской и др. установлено, что наложение переменного тока на постоянный при электролитическом осаждении металлов изменяет процесс разряда ионов металла на катоде, понижает напряжение разложения солей, уменьшает катодную поляризацию.

По данным Б. Х. Беркли и Х. И. Дависа, с увеличением потенциала на катоде прямо пропорционально возрастает внутреннее напряжение в покровном металле — никеле. Они предлагают производить анодирование никеля-катода в растворе серной кислоты до выделения кислорода, что уменьшает влияние выделяющегося водорода на пористость никеля.

---

* В экспериментальной части работы принимали участие М. Г. Попова и П. А. Сингирцев.

Исследуя выходы по току, Н. А. Изгарышев и Н. Т. Кудрявцев установили, что с увеличением плотности переменного тока на катоде выходы по току уменьшаются в результате недостаточной скорости разряда гидратированного катиона никеля.

В технике электрометаллургии золота для лучшего растворения анода применяют наложение переменного тока на постоянный.

На основании исследований электролитического осаждения меди с периодическим изменением направления постоянного тока Г. Т. Бахвалов пришел к выводу, что периодическое изменение направления тока при электролизе повышает качество катодных осадков и способствует интенсификации электролиза. При определенных оптимальных значениях силы тока и частоты перемены можно достигнуть высокого качества покровного металла при высоких выходах по току.

В работе Е. Гербера, посвященной исследованию электролитического выделения металлов с периодическим изменением направления тока, указывается, что при использовании этого метода можно получать плотные медные покрытия с блестящей гладкой поверхностью.

Мы исследовали технологию быстрого электролитического никелирования при плотностях тока выше 10 *А/дм*² для получения толстых слоев никеля и выявления причины появления водородной пористости. При этом был применен метод периодического изменения направления постоянного тока на электродах при электролизе. При исследовании применяли ранее изученный нами раствор электролита:

$$NiO_4 \cdot 7H_2O - 350\ г/л,\quad Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - 180\ г/л,\quad NaCl - 1{,}0\ г/л.$$

Во время работы поддерживали pH раствора от 1 до 2. Серную кислоту вводили в раствор с таким расчетом, чтобы при титровании щелочью в присутствии индикатора «метил-рот» расходовалось 10—15 *см*³ децинормального раствора едкого натра на 10 *см*³ электролита. Температуру раствора ванны поддерживали около 80° с допустимым отклонением ±3°.

Катодная плотность тока была равной 10—15 *А/дм*². Для предотвращения дендритов на катоде детали, служившие катодом, во время электролиза приводили в движение. Слой никеля получался толщиной в пределах от 0,1 до 0,2 *мм*. Толщину слоя определяли микрометрически, металлографически и рассчитывали по закону Фарадея.

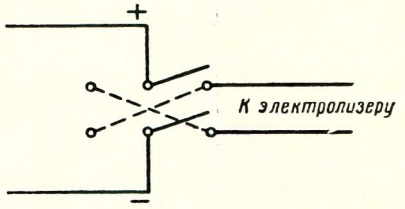

Рис. 1. Схема переключения постоянного тока

Направление тока на электродах изменяли при помощи перекидного выключателя, как указано на схеме (рис. 1).

Пользуясь методом перемены направления постоянного тока на полюсах, мы получали слои никеля на стали без сквозных пор. В процессе электролиза через каждые 5 минут, а в некоторых случаях через 10 минут изменялось направление тока на катоде и аноде. Катод (изделие), на котором осаждался никель, поляризовался анодно продолжительностью от 0,5 до 30 секунд.

В производственных условиях при никелировании деталей химических аппаратов, изготовленных из углеродистой стали, мы переключали полюсы от 5 до 10 раз в течение часа. При анодной экспозиции 5 секунд получались беспористые слои никеля. При испытании никелированных деталей раствором фероксила пор на них не обнаруживалось.

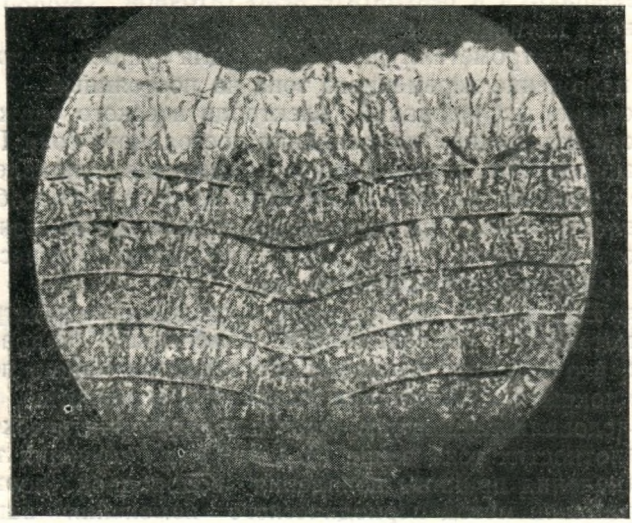

Рис. 2. Шлиф образца никелированной стали, травленного концентрированной азотной кислотой (увеличение в 200 раз)

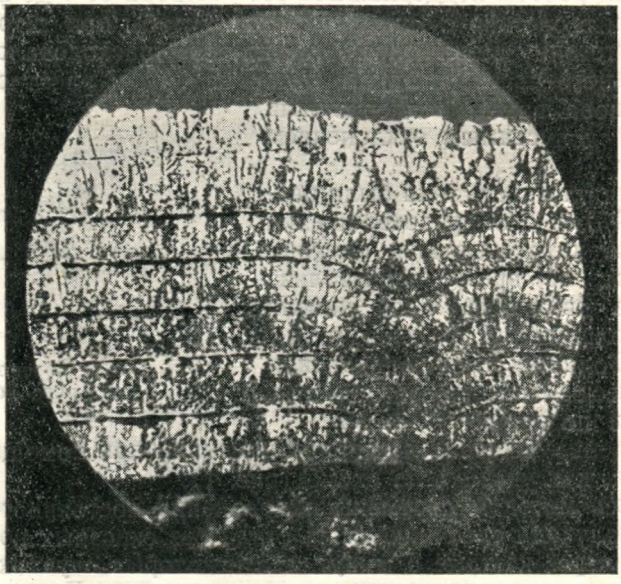

Рис. 3. Шлиф образца никелированной стали. Водородная пора перекрыта последующими слоями никеля (увеличение в 200 раз)

Пользуясь металлографическим анализом, можно примерно судить о механизме появления водородных пор и о способе устранения их в слоях никеля.

На рис. 2 виден шлиф образца никелированной стали, травленного концентрированной азотной кислотой. Слой никеля получен при пятикратном переключении тока. Электрод, служивший катодом, поляризовался анодно в течение 30 секунд. На рисунке видна водородная пора, образовавшаяся в первом слое никеля, когда стальной электрод (деталь) был катодом. С переключением полюсов на электродах на 30 секунд электрод, покрытый первым слоем никеля, поляризовался анодно: на нем выделялся кислород. После анодной экспозиции полюсы переключались обратно, при этом на детали никель выделялся сплошным слоем, запол-

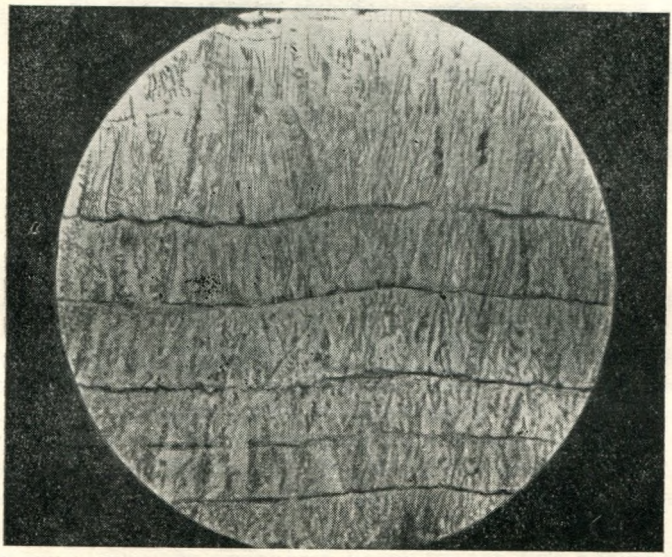

Рис. 4. Шлиф образца никелированной стали при анодной экспозиции в 2 секунды (увеличение в 310 раз)

няя и пору. В последующих слоях никель, как видно на рисунке, кристаллизуется сплошными слоями, причем структура последующих слоев является продолжением структуры предыдущих.

На рис. 3 представлен второй случай, когда водородная пора в первом слое никеля не заполняется, а частично перекрыта вторым слоем никеля. Третий слой никеля сплошь перекрыл пору, находящуюся в первом слое, и дальше отложение продолжалось сплошным слоем с выравниванием углублений.

В дальнейших опытах мы сокращали время анодной поляризации экспозиции электрода до 2 секунд. При этом линии раздела между слоями покровного никеля становились мало заметными (рис. 4).

Исчезновение границ раздела в никелевом слое объясняется тем, что малое время анодной поляризации недостаточно для образования заметного количества окислов металлов.

Выделение водорода в отдельных местах катода объясняется тем, что на поверхности катода имеется активное вещество, способствующее понижению перенапряжения в выделении водорода. На поверхности катода водород выделяется концентрированно, активно, не давая возможности в этом месте выделяться никелю. При анодной поляризации пре-

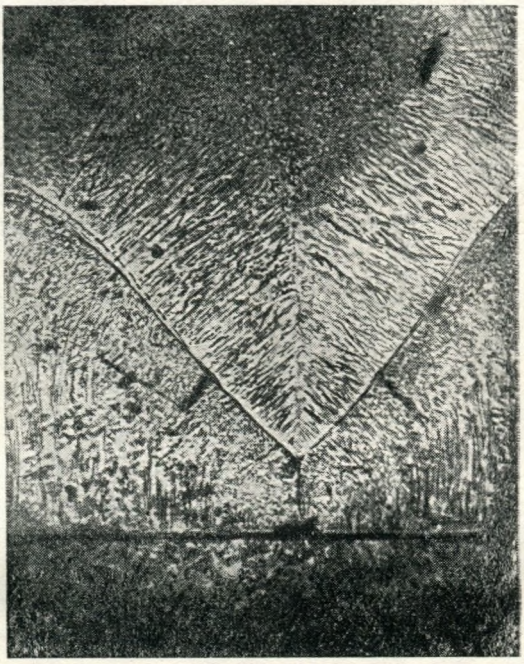

Рис. 5. Шлиф образца никелированной стали. Водородная пора, кратер которой заполнен электролитическим никелем (увеличение в 360 раз)

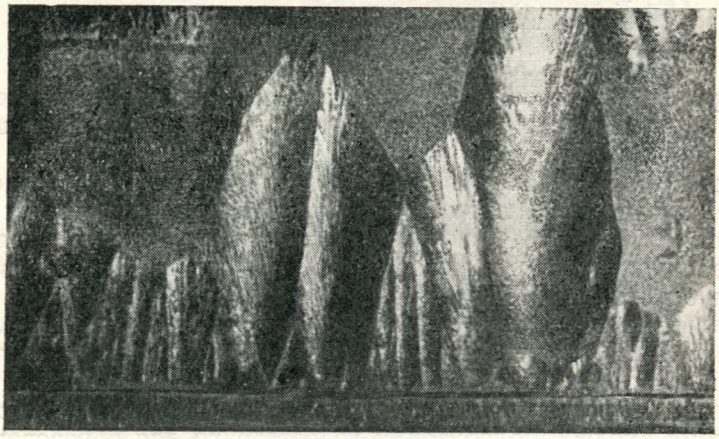

Рис. 6. Шлиф электролитического никеля, травленного концентрированной азотной кислотой (увеличение в 14 раз)

кращается выделение водорода и возникающий импульс тока, в значительной степени превышающий заданную плотность тока, приводит к возможному растворению металла и образованию окислов металлов.

На поверхности электрода при этом происходит изменение потенциалов разряда ионов водорода и никеля при возвратном переключении полюсов на электродах. Перенапряжение выделения водорода на катоде увеличивается. Первоначально выделившийся водород расходуется на восстановление окислов металлов, а затем выделяется равномерно по всей поверхности и сравнительно легко удаляется с поверхности электрода. Ионы никеля, накопляясь у катода, получают разряды преимущественно по всей поверхности катода и в самой поре.

Хорошее заполнение водородной поры никелем представлено на рис. 5. Водородная пора в этом случае заполнялась никелем при сниженной катодной плотности тока до 2 $А/дм^2$. На рисунке видно направление роста кристаллов, который происходит конусообразно. Первичные оси роста кристаллов направлены перпендикулярно к основному металлу. На рис. 6 показан шлиф электролитического никеля, полученного при плотности тока 1 $А/дм^2$. Шлиф протравлен концентрированной азотной кислотой. На рисунке хорошо видна конусообразная структура никеля, что иллюстрирует предложенную В. А. Кистяковским и Ю. В. Баймаковым схему электрокристаллизации металлов.

Образовавшаяся пора в первом слое никеля не всегда может заполниться металлом, а последующие слои перекрывают пору, не заполняя ее. Это можно объяснить тем, что пузырек газа, находящийся в самой поре, покрывается слоями гидроокисных соединений, на поверхности пузырька выкристаллизовываются соли, на которых может идти процесс разряда ионов никеля. Это явление описано в работах М. Цимболиста и подтверждается работами Г. С. Воздвиженского и сотрудников кафедры, из которых можно сделать вывод, что при никелировании основные соединения образуются непосредственно на катоде и составляют его прямое продолжение.

В результате изучения катодных потенциалов при электролизе никелевых электролитов нами выяснено, что с изменением состояния поверхности электрода изменяется величина его поляризации. При электролизе с повышенными плотностями тока поляризация на катоде возрастает с увеличением плотности тока и связана с наличием окислов на катоде.

При сравнении величин поляризации на электрополированном никеле и на никеле, окисленном на воздухе, видно, что при прочих равных условиях на электрополированном никеле при плотности тока 10 $А/дм^2$ в нашем электролите поляризация равна 0,251 *в*, а на электрополированном и окисленном никеле поляризация равна 0,366 *в*.

Пользуясь описанным способом никелирования, можно получить на стальных изделиях непористый никель, но он будет состоять из нескольких слоев, число которых зависит от числа анодных экспозиций. Слои в покровном никеле можно устранить, уменьшая анодную экспозицию до 1—2 секунд.

ВЫВОДЫ

1. Применяя на производстве никелирование стали методом периодического реверсирования направления постоянного тока на электродах, можно получить плотный покровный никель. Этот метод позволяет глубже изучить процесс электрокристаллизации металлов на катоде.

2. При помощи металлографического анализа можно приближенно судить о механизме образования водородом пор и устранения их при нанесении последующих слоев никеля.

3. Линии раздела в покровном никеле можно устранить, уменьшая время анодной поляризации (экспозиции) до 1—2 секунд.

ЛИТЕРАТУРА

Бахвалов Г. Т., Электролитическое осаждение металлов с периодическим изменением направления постоянного тока, Труды второй конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.

Berklil B. H. and Daves H. I., Proceedings Institution of Mechanical Engineers, 1930, № 3.

Воздвиженский Г. С., О механизме электроосаждения никеля, „Журнал прикладной химии", 1947, № 9.

Gerber E., О периодическом изменении направления тока при электролизе (Metalloberflächte, 1954, № 11).

Изгарышев Н. А. и Берман С. С., О влиянии переменного тока на поляризацию при металлопокрытиях (Zeitschrift für Elektrochemie, 1925, № 31).

Изгарышев Н. А. и Кудрявцев Н. Т., Действие переменного тока при электрическом покрытии металлов (Zeitschrift für Elektrochemie, 1932, № 38).

Кистяковский В. А., Баймаков Ю. В. и Кротов Н. В., К вопросу об электрокристаллизации металлов, Известия Академии наук СССР, 1929, № 9.

Пасечник С. Я. и Попова М. Г., Режим работы никелирования с высокой плотностью тока, Труды второй конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.

Cymboliste M. and Salanze F., О периодическом изменении направления тока при электролизе (Trans American Electrochem. Soc., 1937, № 71).

Степанов Н. И., Об изменении напряжения разложения водных растворов некоторых электролитов, Известия императорской Академии наук, 1914, № 8.

Скирстымонская В. И., О влиянии наложенного переменного тока на электроосаждение цинка и меди, „Журнал прикладной химии", т. 10, 1937, № 4.