

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202000039** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2021.06.30**

(51) Int. Cl. *C23C 18/36* (2006.01)  
*C23F 1/00* (2006.01)  
*C23G 1/14* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2019.12.27**

---

(54) **СПОСОБ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ, РАСТВОР ДЛЯ ЕГО  
ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБА**

---

(96) **2019000146 (RU) 2019.12.27**

(71) Заявитель:  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
"МОДУЛЬ" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Альтшуллер Александр Абрамович,  
Богданов Валерий Вячеславович,  
Пашукова Светлана Николаевна (RU)**

(74) Представитель:  
**Кашина Н.И. (RU)**

---

(57) Группа изобретений относится к области осаждения металлов, в частности к способам получения долговечных коррозионно-стойких покрытий на труднодоступных внутренних металлических поверхностях методом химического осаждения, и может найти применение в различных отраслях промышленности, например для покрытия емкостей, предназначенных для перевозки и хранения химически агрессивных веществ (кислот, щелочей, смол, спиртов, нефтепродуктов и т.д.), трубопроводов для транспортировки таких веществ и трубчатой арматуры различных агрегатов (компрессоров, насосов). Способ включает обезжиривание, первую промывку, травление, вторую промывку, химическое осаждение никеля, третью промывку и сушку. Обезжиривание осуществляют щелочным раствором при следующем соотношении компонентов, г/л: натр едкий - 15-20, тринатрийфосфат - 15-20, сода кальцинированная - 15-20, жидкое стекло - 2, вода - остальное. Травление осуществляют 15-20% соляной кислотой в течение 1,0-1,5 ч при температуре 15-18°C с последующей промывкой холодной водой с pH 5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч. Осаждение осуществляют в течение 3,0-3,5 ч при температуре 82-86°C с последующей промывкой холодной водой с pH 5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч и сушкой раствором, содержащим, г/л: никель серноокислый - 20-25, натрий уксусноокислый - 10-15, натрий гипофосфит - 25-35, кислота уксуснокислая - 0,7-1,0, тиомочевина - 0,002-0,0025, вода - остальное.

**A1**

**202000039**

**202000039**

**A1**

### **Способ химического никелирования, раствор для его осуществления и устройство для реализации способа**

Группа изобретений относится к области осаждения металлов, в частности к способам получения долговечных коррозионностойких покрытий на труднодоступных внутренних металлических поверхностях методом химического осаждения, и может найти применение в различных отраслях промышленности, например для покрытия емкостей, предназначенных для перевозки и хранения химически агрессивных веществ (кислот, щелочей, смол, спиртов, нефтепродуктов и т.д.), трубопроводов для транспортировки таких веществ и трубчатой арматуры различных агрегатов (компрессоров, насосов).

Вопрос антикоррозионной защиты элементов техники, подверженных постоянным агрессивным химическим нагрузкам в процессе эксплуатации, имеет особую значимость. Известно, что пятая часть ежегодно производимой в мире стали используется для замены стальных элементов, поврежденных коррозией. В этой связи коррозионная защита таких объектов техники имеет особую экономическую значимость: несмотря на относительно высокие расходы по антикоррозионной обработке, в долгосрочной перспективе это позволяет сэкономить значительную сумму денежных средств и ресурсы.

Из уровня техники известны различные способы осаждения металлов на обрабатываемые поверхности для получения защитных покрытий (электролитический, химический). В большинстве случаев процесс осаждения осуществляют путем опускания на подвесках обрабатываемой детали в ванну с раствором для осаждения с последующим ее извлечением оттуда, где осаждение осуществляется электролитическим или химическим способом. Однако ни один из способов не может быть реализован для обработки большой площади поверхности, такой как, например, внутренняя поверхность железнодорожного контейнера-цистерны, в том числе сильно коррозированных и требующих восстановления. Единственным способом нанесения покрытия на такую поверхность является заполнение контейнера-цистерны полностью рабочим раствором для осаждения металла с последующей его откачкой. Применение в таком случае электролитического способа осаждения требует значительных затрат ресурсов и энергии, поскольку на внутреннюю полость контейнера-цистерны объемом 20-50 м<sup>3</sup> требуется большое количество электродов, что в свою очередь требует использования больших токов. А применение химического осаждения покрытия, требующего тщательной предварительной подготовки поверхности к осаждению, осложнено

большой площадью поверхности, сложным профилем и труднодоступностью (поскольку это внутренняя цилиндрическая поверхность контейнера), а в случае обработки трубопроводов и трубчатой арматуры – затруднение подготовки вследствие сложного профиля и труднодоступности внутренней обрабатываемой поверхности.

Для осаждения металлических покрытий используют растворы на основе различных металлов. Однако не все из них пригодны для получения относительно недорогого, но износостойкого покрытия для восприятия химически агрессивных сред. Так, например, осаждение меди, имеющей малую стоимость, не обеспечивает достаточной прочности покрытия; чаще всего покрытия на основе меди используются для создания косметического, визуального эффекта (не для коррозионной защиты), в частности, на посуде. Осаждение хрома, имеющего высокую степень твердости, является очень дорогостоящим вариантом ввиду высокой стоимости самого металла, а также трудоемкости его осаждения, заключающейся в необходимости доведения поверхности в процессе подготовки к осаждению до 7-8 класса точности. Кроме того, покрытия на основе хрома не обеспечивают защиту металла от коррозии при контакте с кислотами, поскольку подвержены растворению в кислотах, и, следовательно, не могут быть применены в качестве защитных покрытий изделий, контактирующих с кислотами.

В настоящее время для ремонта контейнеров-цистерн, поражённых коррозией, применяют электросварные методы, включающие механическую обработку поверхности, шлифовку дефектных участков и их заваривание. Однако в результате такой обработки меняется структура химического состава металла в зоне сварки, что приводит к более интенсивному разрушению поверхности при последующей эксплуатации.

Наиболее близким по технической сущности к заявленному способу является способ химического осаждения никеля на поверхность металломатричного композиционного материала алюминий-карбид кремния, включающий обезжиривание поверхности для осаждения никеля, ее промывку, травление, вторую промывку, химическое осаждение никеля, третью промывку и сушку, который применяется для получения как функциональных покрытий в радиоэлектронной промышленности, так и для декоративных целей (RU2544319, опубл. 20.03.2015). При этом обезжиривание осуществляют в течение 0,25 ч раствором, содержащим соду кальцинированную 40 г/л, тринатрийфосфат 40 г/л, стекло натриево жидкое 25 г/л и синтанол 3 г/л при температуре 70<sup>0</sup>С, с последующей промывкой проточной горячей и холодной водой в течение 4 мин. Травление осуществляют в водном растворе, содержащем 20-35 мас.% фтористоводородной кислоты и 10-35 г/л аммония фтористого, в течение 20 с при температуре +20<sup>0</sup>С с последующей промывкой холодной проточной водой в течение 30 сек. Процесс химического никелирования проводят при температуре раствора

+60°C в течение 40 мин раствором, содержащим никель хлористый 6-водный или никель сернокислый 7-водный 10÷20 г/л, лимонную кислоту 10÷50г/л, молочную кислоту 5÷50 г/л, аммоний хлористый 15÷35 г/л, аммоний фтористый 2÷25 г/л, гипофосфит натрия 1-водный 10÷45 г/л и водный аммиак в количестве, обеспечивающем рН раствора 7,0÷8,0, и воду.

Однако указанный способ не обеспечивает получение сплошного покрытия с хорошим сцеплением с обрабатываемой металлической, в частности, стальной поверхностью, например марки Ст316. Это обусловлено недостаточной очисткой металлической, в частности, сложнопрофилированной, поверхности в процессе обезжиривания и травления от загрязнений, окислов, ржавчины, жировой пленки и т.д., в результате чего на отдельных участках отсутствует сцепление покрытия в поверхность, появляется пузырение покрытия. Такие участки впоследствии отслаиваются, что приводит к распространению коррозионных процессов по всей поверхности под покрытием. При этом развитие коррозии под покрытием, т.е. невидимое для глаза человека, чревато развитием сильного разрушения поверхности без возможности дальнейшего ее восстановления. Кроме того, применение фтористоводородной кислоты на подготовительном этапе требует нескольких каскадных промывок и возможно слабой активации в другой кислоте, что увеличивает сложность процесса, а использование щелочного раствора, водородный показатель которого соответствует рН 7,0-8,0, обуславливает неустойчивую трудноконтролируемую скорость осаждения, что снижает качество получаемого покрытия независимо от чистоты подготовки поверхности. Вместе с тем описанный раствор невозможно использовать многократно, поскольку из приготовленного в небольших объемах раствора осаждается практически весь содержащийся в нем металл (необходимо готовить новую порцию раствора, затрачивая дополнительное время), а приготовленный в больших объемах раствор постепенно остывает и становится непригодным для осаждения покрытия вообще, что экономически невыгодно.

Задачей изобретения является создание долговечных износостойких покрытий на изделиях с большой обрабатываемой поверхностью сложного профиля в максимально короткий срок и в поточном режиме обработки.

Технический результат заключается в устранении пористости покрытия при повышении его плотности и твердости и одновременном повышении сцепления с обрабатываемой поверхностью и сокращении времени на обработку поверхности.

Технический результат достигается тем, что в способе химического никелирования поверхности, включающем обезжиривание, первую промывку, травление, вторую промывку, химическое осаждение никеля, третью промывку и сушку, согласно изобретению обезжиривание осуществляют при температуре 50-80°C в течение 1,0-3,0 ч щелочным раствором при следующем соотношении компонентов, г/л:

натр едкий	15-20
тринатрийфосфат	15-20
соду кальцинированную	15-20
жидкое стекло	2
вода	остальное,

первую промывку осуществляют двойной путем последовательной промывки горячей водой температурой 40°C в течение 3,0 ч и холодной водой с рН 5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 3,0 ч, травление осуществляют 15- 20% соляной кислотой в течение 1,0-1,5 ч. при температуре 15-18°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч, осаждение осуществляют в течение 3,0-3,5 ч. при температуре 82-86°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч и сушкой.

Технический результат достигается также тем, что для осуществления способа в растворе для химического осаждения никеля, включающем никель сернокислый, гипофосфит натрия и воду, согласно изобретению дополнительно содержится натрий уксуснокислый, кислота уксуснокислая и тиомочевина при следующем соотношении компонентов, г/л:

никель сернокислый	20-25
натрий уксуснокислый	10-15
натрий гипофосфит	25-35
кислота уксуснокислая	0,7-1,0
тиомочевина	0,002-0,0025
вода	остальное.

Технический результат достигается также тем, что устройство для осуществления способа содержит емкость для обезжиривающего раствора, емкость для раствора для химического никелирования, емкость для горячей воды, теплообменник, нагреватель, при этом указанные емкости снабжены трубопроводами, выполненными с возможностью подключения к обрабатываемому контейнеру-цистерне, и оснащены насосом, причем трубопроводы выполнены проходящими через нагреватель и теплообменник.

Авторами экспериментально установлено, что заявленные режимы способа, качественно-количественные составы используемых для способа растворов, а также конструктивные особенности используемого устройства являются оптимальными для получения долговечных износостойких покрытий на изделиях с большой обрабатываемой поверхностью сложного профиля в максимально короткий срок и в поточном режиме обработки (т.е. с возможностью многократного использования готового раствора для обработки нескольких изделий).

Достижение технического результата обусловлено следующим. Поступающие на техническое обслуживание и ремонт изделия (контейнеры, трубчатая арматура и элементы трубопровода), контактировавшие с различными химически агрессивными веществами (кислотами, щелочами, смолами, спиртами, нефтепродуктами и т.д.), имеют сильно загрязненную поверхность, препятствующую нанесению на нее покрытия. Такие загрязнения включают в себя ржавчину, различные жиры и минеральные масла. Удаление ржавчины осуществляют механически, а удаление остальных загрязнений - щелочным раствором (раствором для обезжиривания), благодаря чему жиры, представляющие собой сложные эфиры жирных кислот, омыляются и переходят в растворимые соли, а минеральные масла образуют эмульсию. Однако применение сильно концентрированных щелочных растворов для обезжиривания приводит к образованию окисных пленок на обрабатываемой поверхности металла и не обеспечивает растворение жиров (образовавшие мыла не растворяются), а применение слабokonцентрированных щелочных растворов для обезжиривания - к недостаточному обезжириванию поверхности, что в обоих случаях отрицательно сказывается на прочности сцепления покрытия с обрабатываемой поверхностью. Подобранный авторами оптимальный качественно-количественный состав раствора для обезжиривания обеспечивает необходимую очистку поверхности от маслянистых структур при исключении образования толстых окисных пленок, быстрой скорости реакции с загрязнениями и их легкой очистки за счет оптимальной концентрации щелочного раствора, включающего легко гидролизующуюся соль тринатрийфосфат и жидкое стекло как поверхностно-активное вещество, обеспечивающее облегчение отрыва капель масла от поверхности металла и образования эмульсии. При этом температурный режим (50-80°C), при котором проводят обезжиривание, в совокупности с длительностью (0,1-3,0 ч) обеспечивает достаточную степень подготовки поверхности для дальнейших операций. При этом в зависимости от площади обрабатываемой поверхности возможно регулирование температуры, времени и концентрации раствора для обезжиривания во избежание излишне долгого обезжиривания, но при сохранении достаточной очистки от жировых пленок, например, при более высокой температуре (в заявленных диапазонах) снизить время обработки и концентрацию раствора.

Дальнейший этап промывки горячей водой с температурой 40°C обеспечивает требуемое размягчение жировых загрязнений, они становятся менее вязкими, т.е. более текучими, что в последующем облегчает их смывку холодной водой с температурой 15-18°C. При этом нейтрализация поверхности после обезжиривания щелочной средой, имеющей рН 8,0-9,0, а именно промывка холодной водой с заданным рН 5,5-6,5, обеспечивает лучшую подготовку поверхности к последующим операциям (травлению и осаждению).

Поскольку обрабатываемые изделия являются большими и замкнутыми по объему изделиями, то использование высококонцентрированных травильных растворов может привести к прожигу поверхности, т.е. чрезмерному удалению части поверхности. Поэтому разбавленный водой раствор соляной кислоты (15-20%) при комнатной температуре (15-18°C) в течение времени, определяемого степенью коррозии поверхности, обеспечивает удаление тончайших окисных пленок при исключении удаления поверхностного слоя обрабатываемого металла. Дальнейшая промывка холодной водой с pH 5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 3,0 ч позволяет смыть растравленные окисные пленки и остатки соляной кислоты.

Основными заявленными компонентами раствора для осаждения являются никель серноокислый, гипофосфит натрия и органические соединения уксуснокислого натрия, повышающего скорость процесса осаждения в 2-3 раза (натрий уксуснокислый и кислота уксуснокислая), которые препятствуют повышению концентрации водородных ионов, образующихся в ходе реакции (при нагреве раствора). Добавление тиомочевины (стабилизатора раствора) позволяет стабилизировать раствор (сохранить его физико-химические свойства и реакционную активность), поскольку при взаимодействии натрия гипофосфита с ионами никеля происходит быстрое изменение состава раствора с образованием ионов фосфорной кислоты (фосфитов), которые соединяясь с ионами никеля в нерастворимое вещество – фосфит никеля – негативно влияют на процесс: фосфиты выпадают в осадок и раствор мутнеет. Выпадение фосфитов негативно сказывается на скорости процесса осаждения (скорость резко снижается). А стабилизаторы позволяют использовать максимальное количество находящегося в растворе металла для осаждения в покрытие, изолируя фосфиты от взаимодействия с раствором. Стабильность раствора может быть также нарушена некоторыми условиями, при которых осуществляется осаждение, в частности при резких повышениях температуры, что приводит к выделению металлического никеля в внутреннюю полость обрабатываемого изделия (контейнера-цистерны) в виде чёрных металлических включений и саморазряду порошка, в результате чего осаждение покрытия прекращается, так как раствор перегрелся и в этом случае его надо фильтровать и корректировать. В этой связи варьирование количества тиомочевины в растворе позволяет отрегулировать его стабильность в зависимости от возможных изменений температуры, и избежать саморазряда порошка и выделение металлического никеля в виде чёрных металлических включений.

В поисках оптимальных условий проведения процесса осаждения никеля на поверхность сложного профиля в максимально короткий срок авторами были исследовано влияние температуры, кислотности, временного режима, скорости осаждения, состава раствора и используемого для этого оборудования. При этом одинаковые растворы

использовали для осаждения металла на образцы изделий как электролитическим способом (с погружением в ванну с раствором), так и химическим способом. Последующее проведение натуральных испытаний на реальных объектах с большой криволинейной площадью поверхности с использованием заявленного устройства позволило выявить:

- что при более низкой температуре процесс осаждения протекает более равномерно;
- кислотность раствора из-за низкой температуры держится в течение всего процесса реакции осаждения;
- время осаждения увеличивается за счёт медленного остывания раствора внутри контейнера-цистерны до полного остывания;
- состав раствора в течение всего процесса не требует коррекции;
- один приготовленный объем раствора пригоден для повторного использования для осаждения никеля на еще двух-трех изделиях такого же объема без потери качества получаемого покрытия.

Заявленная концентрация никеля сернокислого (20-25 г/л) в растворе для осаждения оказывает незначительное влияние на скорость осаждения, но значительно влияет на качество получаемого покрытия (при превышении появляется шероховатость покрытия, а при снижении – недостаточная толщина и прочность).

Температурные режимы осаждения имеют исключительную важность для скорости осаждения (82-86°C). Так при низких температурах осаждение не происходит вообще. Достижение фиксированных высоких температур возможно только на мелких деталях (толщиной до 40 мкм); на больших деталях, таких как трубопровод и контейнеры-цистерны достижение фиксированной температуры невозможно вследствие инерционности большого объема раствора: по достижению температуры 60°C и остановки нагрева температура раствора продолжает неконтролируемо расти, осуществляя осаждение покрытия, необходимая толщина которого рассчитывается в зависимости от будущих условий эксплуатации.

Поддержание заданной кислотности используемых растворов обеспечивает саморегулирующееся подкисление раствора, необходимое, например, при подготовке растворов с использованием водопроводной воды, являющейся чрезвычайно щелочной. Наилучшие результаты в отношении скорости восстановления никеля и качества покрытия получились в растворах с кислотностью используемых растворов в диапазоне pH 4,5-5,5.

При изменении концентрации натрия гипофосфита от 10 до 100 г/л скорость образования покрытия заметно не изменяется, т.е. скорость процесса в кислом растворе не зависит от концентрации натрия гипофосфита. Однако важно количественное соотношение между компонентами раствора, в частности количество натрия гипофосфита и никеля,

которое в оптимальном варианте должно оставаться неизменным и примерно соответствующим 1:1 (поскольку натрий гипофосфит является восстановителем никеля).

Никелевое покрытие, осажденное химическим способом, уступает по магнитным свойствам никелевому покрытию, осажденному электролитическим способом (из-за содержания фосфора), что не представляет важности для внутренних покрытий контейнеров и трубопроводов, предназначенных для транспортировки химически агрессивных веществ, тогда как твердость у химически осажденного покрытия наоборот выше и имеет исключительную важность для указанных изделий.

Защитные свойства никелевых покрытий, полученных методом химического восстановления, согласно данным экспериментальных исследований авторов намного выше, чем у покрытий такой же толщины, полученных электролитическим способом. Это обусловлено собственной химической скоростью осаждения металла (около 9 мкм за 45 мин), возможностью дальнейшей эксплуатации покрытия при нагреве до 25°C, а также особенностями строения полученного покрытия, а именно наличием трещин, пор и прочих дефектов, нарушающих сплошность покрытия. Наименьшая пористость наблюдается у покрытий, осажденных химическим способом с помощью заявленных растворов и устройства, что обеспечивает его стойкость в 5-10 раз выше, чем у чистого никеля.

Выявленные авторами параметры используемых растворов в совокупности с режимами и используемым оборудованием позволили обеспечить получение равномерного покрытия на сложнопрофилированной поверхности максимально быстро. Это достигается за счет того, что подготовка (обезжиривание и травление) и осаждение покрытия осуществляется последовательно, без разрывов во времени; при этом первично приготовленный раствор может храниться в емкости устройства не теряя своих свойств, пока следующие контейнеры-цистерны готовят к осаждению (обезжиривают, травят). Кроме того, это достигается также за счет того, что восстановление никеля происходит равномерно, с одинаковой скоростью на всех участках поверхности, соприкасающихся с раствором для осаждения (предварительно обезжиренных и растравленных необходимым образом). Полученные в результате испытаний покрытия характеризовались отклонением по толщине, не превышающим 10% (при толщине покрытия около 25 мкм), что недостижимо при электролитическом способе осаждения или при химическом способе путем погружения в ванну с раствором для осаждения. Так покрытия на мелких деталях различной сложности при химическом способе осаждения позволяют получить равномерное по толщине покрытие только при его толщине от 40 мкм. А электролитический способ осаждения требует использования токов, высокой степени подготовки поверхности (не ниже 4-5 класса точности), абсолютное отсутствие трещин, царапин и ржавчины (что в заявленном

изобретении допустимо и не снижает качество покрытия), а также поэтапное многократное осаждение (осаждение-полировка-повторное осаждение и т.д.), что значительно усложняет процесс.

Таким образом варьирование параметров способа, используемых растворов, а также применение для способа устройства обеспечивает снижение пористости покрытия при повышении его плотности, твердости, силы сцепления с обрабатываемой поверхностью и сокращении времени на обработку поверхности, что обеспечивает получение долговечного износостойкого покрытия на большой обрабатываемой поверхности сложного профиля в максимально короткий срок.

Изобретение поясняется чертежами, где на фиг. представлено устройство для осуществления способа (схематичное изображение).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами химического никелирования различных изделий. Все растворы готовили при помощи смесителя-мешалки при скорости 1500 об/мин. Далее осуществляли обезжиривание, травление и химическое осаждение никеля с помощью указанных растворов на образцах листовой стали марки Ст316 Ст 304 толщиной 3-6 мм (примеры 1-2), а также контейнерах-цистернах объемом 20-50 м<sup>3</sup> и трубчатой арматуре. Промывку после каждого технологического этапа осуществляли водой из системы водоснабжения, пропускаемой через сменные фильтры, с нейтральным рН 6,0–7,0 по ГОСТ 9.314-90 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования». В процессе обработки поверхностей производился постоянный контроль уровня рН с помощью рН-метра TESTO 205. Контроль качества полученного покрытия осуществлялся визуально (на предмет отсутствия отслоек, шелушения, полноты покрытия) по ГОСТ 9.301-86 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования» и по ГОСТ 9.302-88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля» (определение качества сцепления покрытия с поверхностью).

Оценка физико-химических характеристик полученных образцов производилась в испытательной лаборатории ООО «Прометей» (Санкт-Петербург) с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора металлов и сплавов X-MET 8000 (компания HITACHI), оптико-эмиссионного анализатора PMI MASTER UVR PRO 2 (Was Worldwide Analytical Systems AG, Германия), толщиномера покрытий Elcometer A456CFNF, измерительного микроскопа VMM. Оценка твердости по Бринеллю и пористости получаемого покрытия производилась методом обработки образца специальным раствором по ГОСТ 9.302-88, который, не действуя на металл покрытия, реагирует через поры с металлом основы,

образуя хорошо видимые продукты реакции. При таком методе испытаний на проверяемую поверхность накладывают фильтровальную бумагу, смоченную раствором, содержащим 610 г/л  $K_3Fe(CN)_6$  и 20 г/л NaCl, и выдерживают в течение 10 минут при температуре 18-25°C. Через поры никелевого осадка ионы  $Fe^{2+}$  реагируют с железистосинеродистым калием, окрашивая фильтровальную бумагу в характерный синий цвет только в том месте, где находятся поры. Затем на контролируемой поверхности подсчитывают количество синих точек, соответствующих числу пор. Покрытие считается беспористым, если на 1 см<sup>2</sup> приходится не более 3 пор. При осаждении никелевого покрытия различной толщины по заявленному изобретению на образцах не было обнаружено синих точек.

Приготовление растворов, обслуживание всего технологического процесса осуществлялось в соответствии с требованиями электро-, термо- и хемобезопасности (с использованием средств защиты дыхательных путей, кожных покровов и т.д.).

#### Пример 1

Обрабатываемое изделие представляло собой пластину из стали Ст316 размером 50x80x3 мм. Процесс обработки включал следующие стадии:

1. Химическое обезжиривание поверхности материала проводили в водном растворе состава, содержащем натр едкий 25 г/л, тринатрийфосфат 15 г/л, соду кальцинированную 15 г/л и жидкое стекло 2 г/л. Процесс осуществляли при температуре раствора +50°C в течение 2 ч. Промывку осуществляли горячей водой температурой 40°C в течение 0,2 ч и холодной водой с pH 5,5-6,5 при температуре 15°C в течение 0,2 ч.

2. Травление осуществляли в водном растворе, содержащем 15% соляной кислоты, при температуре 15°C в течение 0,5 ч.

3. Химическое никелирование проводили путем опускания в ванну с водным раствором, содержащим никель серноокислый 20 г/л, натрий уксуснокислый 10 г/л, натрий гипофосфит 25 г/л, кислоту уксуснокислую 0,7 г/л и тиомочевину 0,002 г/л. Процесс химического никелирования проводили в течение 3,0 ч. при температуре 82°C с последующей промывкой холодной водой с pH-5,5-6,5 при температуре 15°C в течение 0,5 ч и сушкой (естественным путем при комнатной температуре).

Готовое изделие получилось со сплошным, гладким (без пузырей и шелушения), беспористым и равномерным покрытием толщиной 165 мкм. При этом состав покрытия включал в себя 85 % никеля и 12,05 % фосфора. Твердость по Бринеллю: сталь без покрытия 198 НВ, сталь с покрытием – 206 НВ.

Качество сцепления осажденного покрытия проверяли методом нагрева до +200°C, выдерживании при данной температуре в течение 1 часа и охлаждении на воздухе. По

результатам визуального контроля вздутий, отслаиваний, шелушений и растрескиваний на проверяемом образце обнаружено не было.

### Пример 2

Обрабатываемое изделие представляло собой пластину из стал Ст 304 размером 50x80x6 мм. Процесс обработки включал следующие стадии:

1. Химическое обезжиривание поверхности материала проводили в водном растворе состава, содержащем натр едкий 20 г/л, тринатрийфосфат 18 г/л, соду кальцинированную 18 г/л и жидкое стекло 2 г/л, растворенное в 1 л воды). Процесс осуществляли при температуре раствора +40°C в течение 2 ч. Промыв 5,5-6,5 при температуре 17°C в течение 0,2 ч.

2. Травление осуществляли в водном растворе, содержащем 15% соляной кислоты, в течение 0,18 ч. при температуре 18°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15°C в течение 0,1 ч.

3. Химическое никелирование проводили путем опускания в ванну с водным раствором, содержащим никель серноокислый 25 г/л, натрий уксуснокислый 12 г/л, натрий гипофосфит 31 г/л, кислоту уксуснокислую 0,9 г/л и тиомочевину 0,0023 г/л. Процесс химического никелирования проводили в течении 3,5 ч при температуре раствора 78°C с последующей промывкой холодной водой в течение 0,3 ч при температуре 15°C и сушкой (естественным путем при комнатной температуре).

Готовое изделие получилось со сплошным, гладким (без пузырей и шелушения), беспористым и равномерным покрытием толщиной 170 мкм. При этом состав покрытия включал в себя 76 % никеля и 8,5 % фосфора. Твердость по Бринеллю: сталь без покрытия 186 НВ, сталь с покрытием – 198 НВ.

Качество сцепления осажденного покрытия проверяли методом нагрева до +200°C, выдерживании при данной температуре в течение 1 часа и охлаждении на воздухе. По результатам визуального контроля вздутий, отслаиваний, шелушений и растрескиваний на проверяемом образце обнаружено не было.

### Пример 3

Обрабатываемое изделие представляло собой контейнер-цистерну 20 м<sup>3</sup> (из стали Ст316).

Технологический процесс осуществлялся с использованием заявленного устройства, которое включает в себя емкость для обезжиривающего раствора 1, емкость 2 для компонентов раствора для химического никелирования, емкость 3 для горячей воды для обезжиривающего раствора. Для производственных нужд емкостей с горячей водой может быть несколько, например, как показано на фиг. две шт, или больше. Емкость 4 с раствором для травления является привозной (готовый раствор закупается отдельно, а не готовится по

месту использования) и подключается к устройству с помощью дополнительного трубопровода. Емкости 1-4 снабжены трубопроводами 5, выполненными с возможностью подключения к обрабатываемому контейнеру-цистерне 6, и оснащенные по меньшей мере одним насосом 7. При этом трубопровод 5 выполнен проходящими через нагреватель 8 и теплообменник 9, выполненный с возможностью заполнения полным объемом готового раствора для химического осаждения. Емкости 1-3 и трубопровод 5 выполнены из полипропилена толщиной 6-8 мм. Перед началом процесса емкости 1-3 устройства заполнялись горячей водопроводной водой с температурой 35-60°C соответственно. При необходимости вода охлаждается естественным путем и подогревается с помощью теплообменника до требуемой температуры.

Приготовление раствора для обезжиривания выполнялось путем поочередного растворения в емкости 1 компонентов раствора в расчетном количестве. Для этого емкость 1 частично заполнялась холодной водой, куда затем засыпалось расчетное количество компонентов, перемешивалось при помощи смесителя-мешалки до полного растворения и перекачивалось по трубопроводу в обрабатываемый контейнер-цистерну 6. Доведение до требуемой температуры обезжиривания и объема (чтобы заполнить всю полость контейнера-цистерны 6) осуществлялось путем перекачки насосом 7 по трубопроводу горячей воды из емкости 3. Обезжиривание проводилось в течение заданного времени. Отработанный раствор по трубопроводу перекачивается в контейнер 1, после чего контейнер-цистерна 6 промывается последовательно горячей и холодной водой (из котельной), которая затем сливается в хозяйственную канализацию (с предварительной нейтрализацией путём совмещения кислой и щелочной среды в общем потоке и направляется в хозяйственную канализацию согласно требованиям к составу сточных вод, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения в соответствии с приложением №3 Постановления Правительства РФ от 20.07.2013 №644).

Контроль качества промывки включает себя проверку, задерживаются ли капли воды на поверхности (при качественной промывке они должны скатываться вниз).

Раствор для травления поставляется в готовом виде и сразу перекачивается в помощью подключаемых трубопроводов в контейнер-цистерну 6. Травление осуществляют в течение заданного времени, после чего отработанный раствор перекачивают обратно в привезенную емкость для дальнейшего использования, контейнер-цистерну 6 промывают холодной водой (из котельной), которую затем сливают в хозяйственную канализацию (с предварительной нейтрализацией путём совмещения кислой и щелочной среды в общем потоке и поток направляется в хозяйственную канализацию согласно требованиям к составу сточных вод,

допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения в соответствии с приложением №3 Постановления Правительства РФ от 20.07.2013 №644).

Приготовление раствора для химического осаждения осуществляют путем поочередного растворения в емкости 2 компонентов раствора в расчетном количестве. Для этого емкость 1 частично заполнялась подкисленной водой (из емкости 3), куда затем засыпалось расчетное количество компонентов, перемешивалось при помощи смесителя-мешалки до полного растворения и перекачивалось по трубопроводу в обрабатываемый контейнер-цистерну 6, проходя через нагреватель 8; в случае необходимости нужная температура и объем доводятся добавлением горячей сразу в контейнер-цистерну 6. Процесс осаждения никеля сопровождается бурным выделением водорода. Начало осаждения никеля визуальное можно определить по появлению пузырьков водорода на поверхности зеркала раствора. По окончании осаждения отработанный раствор перекачивают в емкость 2, в котором он находится для повторного использования для этого же контейнера-цистерны или для следующего. Обработанный контейнер-цистерну промывают холодной проточной водой и сушат воздухом.

Режимы и используемые растворы:

1. Химическое обезжиривание поверхности материала проводили в водном растворе состава, содержащем натр едкий 20 г/л, тринатрийфосфат 20 г/л, соду кальцинированную 20 г/л и жидкое стекло 2 г/л. Процесс осуществляли при температуре раствора 55°C в течение 2 ч. Промывку осуществляли при температуре 18°C в течение 2,0 ч.

2. Травление осуществляли в водном растворе, содержащем 11% соляной кислоты, в течение 2,0 ч. при температуре 18°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч.

3. Химическое никелирование проводили путем осаждения никеля на внутреннюю поверхность контейнера-цистерны из водного раствора, содержащим никель серноокислый 25 г/л, натрий уксуснокислый 15 г/л, натрий гипофосфит 30 г/л, кислоту уксуснокислую 0,7 г/л и тиомочевину 0,0025 г/л. Процесс химического никелирования для осаждения слоя никеля около 200 микрон проводили в течение 8,0 ч. при температуре 82-86°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15°C в течение 1,5 ч и сушкой (естественным путем при комнатной температуре).

Готовое покрытие контейнера-цистерны получилось сплошным, гладким (без пузырей и шелушения), беспористым и равномерным толщиной 170 мкм. При этом состав покрытия включал в себя никеля более 85,5 % никеля и 12,0% фосфора. Твердость по Бринеллю: сталь без покрытия 189 НВ, сталь с покрытием – 211 НВ.

Качество сцепления осажденного покрытия проверяли методом нагрева до +200°C, выдерживании при данной температуре в течение 1 часа и охлаждении на воздухе. По результатам визуального контроля вздутий, отслаиваний, шелушений и растрескиваний на проверяемом образце обнаружено не было.

Указанный контейнер далее эксплуатировался по своему назначению – для перевозки нефтепродуктов. При этом воздействие нефтепродукта в течение длительного времени (около 7 суток) не привело к разрушению покрытия.

Повторное использование уже готового раствора для осаждения на еще 3 контейнерах-цистернах такого же объема позволило получить покрытия такого же качества (толщина, плотность, качество сцепления) с различной толщиной. При этом толщина покрытия более 150-200 микрон достигалась путем многократного осаждения никеля из одного и того же раствора. В результате получались тошрины покрытий до 800 микрон (0,8 мм). Раствор для никелирования можно использовать долго, практически до полной выработки никеля. После фильтрования раствор может храниться в полиэтиленовой ёмкости до 12 месяцев, не боится морозов и после разморозки не теряет своих свойств. Таким образом, используемое устройство позволяет сохранять постоянство раствора для химического осаждения за счет его циркуляции по замкнутому циклу из обрабатываемого контейнера-цистерны в теплообменник и обратно в новый обрабатываемый контейнер-цистерну. В период хранения этого раствора в теплообменнике самопроизвольное осаждение никеля на стенки теплообменника не наблюдалось. Все это позволяет снизить себестоимость химического никелирования и увеличивает производительность устройства.

## Формула изобретения

1. Способ химического никелирования поверхности, включающий обезжиривание, первую промывку, травление, вторую промывку, химическое осаждение никеля, третью промывку и сушку, отличающийся тем, что обезжиривание осуществляют при температуре 50-80°C в течение 0,1-3,0 ч щелочным раствором при следующем соотношении компонентов, г/л:

натр едкий	15-20
тринатрийфосфат	15-20
соду кальцинированную	15-20
жидкое стекло	2
вода	остальное

первую промывку осуществляют двойной путем последовательной промывки горячей водой температурой 40°C в течение 3,0 ч и холодной водой с рН 5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 3,0 ч, травление осуществляют 15- 20% соляной кислотой в течение 1,0-1,5 ч. при температуре 15-18°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч, осаждение осуществляют в течение 3,0-3,5 ч. при температуре 82-86°C с последующей промывкой холодной водой с рН-5,5-6,5 при температуре 15-18°C в течение 1,5 ч и сушкой.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что вторая промывка включает промывку азотом после промывки водой.

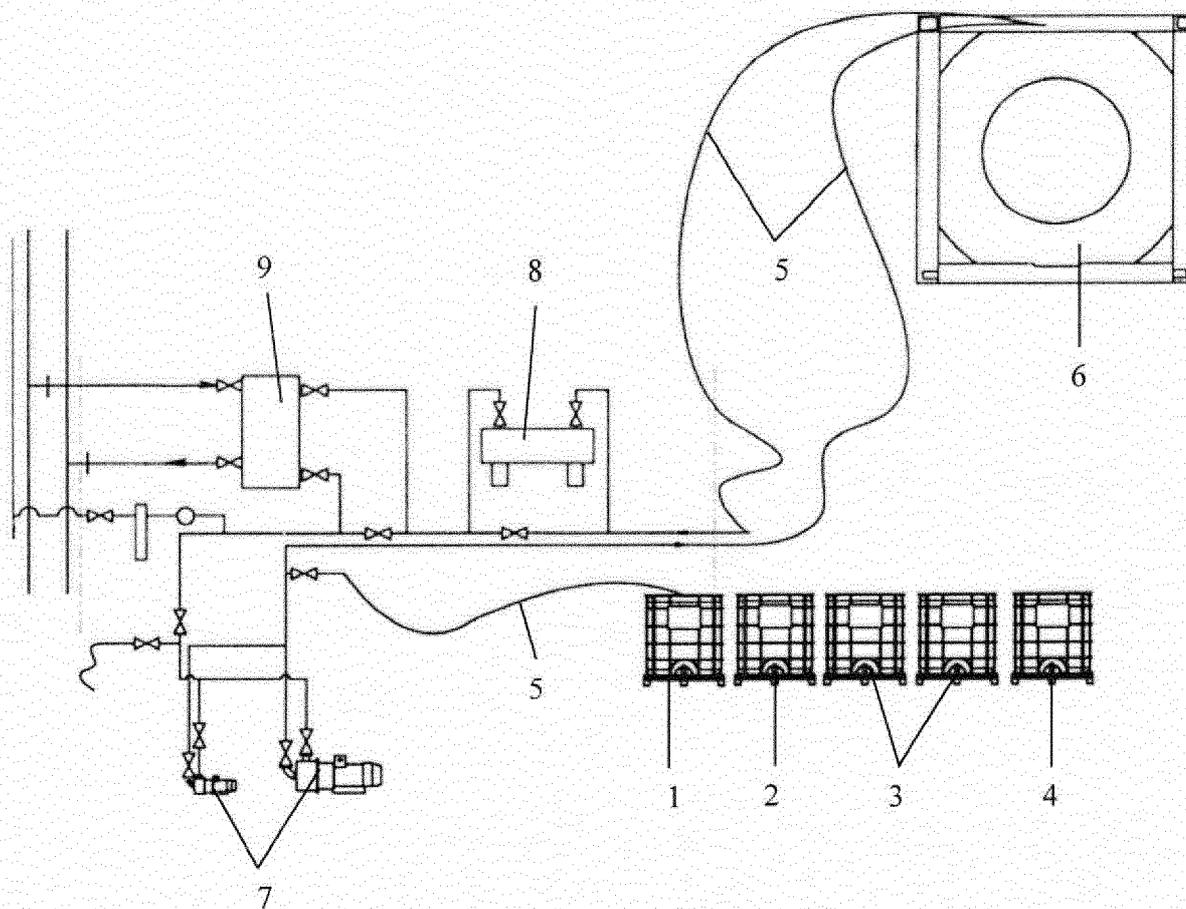
3. Раствор для химического осаждения никеля для осуществления способа по п.1, включающий никель серноокислый, гипофосфит натрия и воду, отличающийся тем, что дополнительно содержит натрий уксуснокислый, кислоту уксуснокислую и тиомочевину при следующем соотношении компонентов, г/л:

никель серноокислый	20-25
натрий уксуснокислый	10-15
натрий гипофосфит	25-35
кислота уксуснокислая	0,7-1,0
тиомочевина	0,002-0,0025
вода	остальное.

4. Устройство для осуществления способа по п.1, содержащее емкость для обезжиривающего раствора, емкость для раствора для химического никелирования, емкость для горячей воды, теплообменник, нагреватель, при этом указанные емкости снабжены трубопроводами, выполненными с возможностью подключения к обрабатываемому

контейнеру-цистерне, и оснащенные насосом, причем трубопроводы выполнены проходящими через нагреватель и теплообменник.

Способ химического никелирования, раствор для его осуществления и устройство для реализации способа



Фиг. 1

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202000039****А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:****C23C 18/36 (2006.01)****C23F 1/00 (2006.01)****C23G 1/14 (2006.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C23C 18/00, 18/32-18/36, C23F 1/00, C23G 1/00, 1/14

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

EAPATIS, Esp@cenet, USPTO, RUPAT, PATENTSCOPE, Reaxys, Embase, PatSearch, eLIBRARY

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	BY 5600 C1 (УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ГОМЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ФРАНЦИСКА СКОРИНЫ») 2003.12.30, с. 4-строки 54-61	3
Y	SU 712455 A1 (ГОРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.А. ЖДАНОВА) 1980.01.30, с. 1-2 колонка	3
Y	JP S6220878 A (DAICEL CHEM.) 1987.01.29, реферат	3
A	RU 2544319 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НИИ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ») 2015.03.20, реферат	1-2, 4
X	KZ 6142 B (ААНЕСТАД ЛЕЙФ ИНГЕ), 1998.04.15, с. 2-3	4

 последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&amp;» - документ, являющийся патентом-аналогом

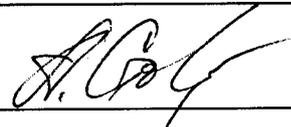
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **11/06/2020**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан