

621.357.74

А-363  
БИБЛИОТЕЧКА



А.М. ЛЕВИНЗОН

**ЭЛЕКТРО-  
ЛИТИЧЕСКОЕ  
ОСАЖДЕНИЕ  
МЕТАЛЛОВ  
ПОДГРУППЫ  
ЖЕЛЕЗА**

Рецензент канд. техн. наук **Б. Г. Карбасов**

**Левинзон А. М.**

Л36 Электродитическое осаждение металлов подгруппы железа.— Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983.—96 с., ил.— (Б-чка гальванотехника/Под ред. П. М. Вячеславов а; Вып. 3). 45 к.

В брошюре приведены основные сведения о процессах меднения и никелирования деталей. Описаны электролиты для нанесения этих покрытий, применяемые в настоящее время. Даны указания по выбору электролитов, исходя из их достоинств и недостатков, а также требований, предъявляемых к деталям.

Книга предназначена для рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов.

Л 2704070000—082  
038(01)—83 82—83

ББК 34.663  
6П4.52

ИБ № 3707

Александр Мотьевич Левинзон

**ЭЛЕКТРОДИТИЧЕСКОЕ  
ОСАЖДЕНИЕ  
МЕТАЛЛОВ  
ПОДГРУППЫ  
ЖЕЛЕЗА**

(Библиотечка гальванотехника, выпуск 3)

Редактор *Н. С. Аникиева*

Художественный редактор *С. С. Венедиктов*

Технический редактор *Т. Н. Витошинская*

Корректор *А. И. Лавриченко*

Обложка художника *В. Э. Нефедовича*

Сдано в набор 02.02.83. Подписано в печать 29.07.83. М-42430. Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 5,04. Усл. кр.-отт. 5,25. Уч.-изд. л. 7,46. Тираж 20000. Заказ 530. Цена 45 коп.

Ленинградское отделение ордена Трудового Красного Знамени издательства «Машиностроение», 191065, Ленинград, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли—198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

© Издательство «Машиностроение», 1983 г

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Вопросы защиты изделий от коррозии, придания им высоких декоративных свойств, увеличения стойкости деталей машин являются актуальными в производстве современных машин и приборов. В связи с этим большое внимание в настоящее время уделяется совершенствованию технологии защитно-декоративных и износостойчивых покрытий.

В последние годы технологические процессы электродитического нанесения металлов подгруппы железа находят все более широкое распространение в промышленности.

Металлы этой подгруппы (железо, кобальт и никель) имеют много общего не только по физическим и химическим, но и по электрохимическим свойствам. Они обладают повышенной реакционной способностью и легко пассивируются во многих средах, вследствие чего их стационарные потенциалы существенно отличаются от равновесных. Осаждение на катоде и растворение на аноде происходит со значительным торможением. Электродитические осадки этих металлов, как правило, имеют мелкозернистую структуру, легко полируются и в зависимости от условий осаждения могут быть мягкими и твердыми.

В технологии электродитического нанесения этих металлов значительное развитие в последнее время приобрели новые электролиты, благодаря которым стало возможным получать блестящие выравненные покрытия непосредственно в процессе осаждения, появились многослойные никелевые покрытия и т. д.

Поэтому в брошюре особое внимание уделено прогрессивным электролитам и технологическим процессам, являющимся наиболее эффективными и перспективными при их использовании в производстве, подробно рассматривается также роль основных компонентов электролитов и влияние параметров технологического процесса на свойства и скорость осажденных покрытий, что позволит добиться оптимальных результатов при эксплуатации электролитов.

В книге приводятся результаты исследований в области электродитического осаждения металлов подгруппы железа, медных покрытий, выполненных в последнее время ведущими научно-исследовательскими организациями и учебными заведениями, а также учтен опыт передовых отечественных предприятий.

# 1. НАНЕСЕНИЕ МЕДНОГО ПОДСЛОЯ ПЕРЕД НИКЕЛИРОВАНИЕМ

## 1. Свойства и основные области применения медных покрытий

Благодаря своей пластичности медь широко применяется в качестве подслоя при многослойном защитно-декоративном покрытии (медь-никель-хром). Исследования последних лет показывают, что подслои меди оказывают положительное влияние на коррозионную устойчивость многослойных покрытий, поэтому несмотря на развитие технологии нанесения блестящих многослойных никелевых покрытий продолжает оставаться актуальным вопрос применения меди для получения защитно-декоративных покрытий.

Электролитические осадки меди широко используются в качестве промежуточных слоев при защитно-декоративном хромировании стальных деталей, деталей из цинковых и алюминиевых сплавов. Широкое применение электролитических осадков меди для нанесения промежуточных слоев при осаждении различных гальванических покрытий определяется хорошим сцеплением электроосажденной меди с различными металлами.

В качестве самостоятельных покрытий медные осадки не применяются из-за малой устойчивости их на воздухе. Медь легко окисляется особенно при нагревании, изменяя свой внешний вид и теряя блеск (для полированных деталей).

Стандартный потенциал меди  $+0,34$  В, поэтому медные покрытия только механически защищают стальные детали от коррозии. При наличии пор в покрытии благодаря значительной разности потенциалов пары железо—медь коррозия стальной детали происходит с большей скоростью.

Медные покрытия применяют также для местной защиты стальных деталей от цементации, повышения электропроводности, улучшения паяемости и других целей. Используются медные осадки и в гальванопластике.

Микротвердость медных покрытий 600—1200 МПа в зависимости от типа применяемого электролита и режима осаждения.

Медные покрытия пластичны, выдерживают глубокую вытяжку и развальцовку. Они облегчают приработку, притирку, свинчиваемость. Свежеосажденные медные покрытия хорошо паяются.

## 2. Кислые электролиты меднения

Электролиты меднения можно разделить на два основных вида: кислые (сернохлористые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные) и щелочные (цианистые, пирофосфатные и др.).

Кислые электролиты просты и устойчивы по составу, легко корректируются, стабильны, удобны в эксплуатации, допускают применение высоких плотностей тока. Рассеивающая способность их невысока, осадки имеют более грубую структуру, чем осадки из цианистых электролитов. Из кислых электролитов практически не удается непосредственно осаждать медные покрытия на сталь, цинк, его сплавы и другие металлы, имеющие более отрицательный по сравнению с медью потенциал.

При погружении в кислый электролит меднения эти металлы контактно вытесняют медь в виде пористого, плохо сцепленного с основой осадка.

В цианистых электролитах осаждаются плотные мелкокристаллические покрытия, характеризующиеся прочным сцеплением с различными металлами. Рассеивающая способность цианистых электролитов велика, что обеспечивает равномерное покрытие рельефных деталей.

Из цианистых электролитов непосредственно осаждают прочно-сцепленные мелкозернистые медные покрытия на сталь, цинк и его сплавы, алюминий и его сплавы.

Однако затруднения, связанные с применением сильно ядовитых цианистых соединений, а также относительно низкая устойчивость электролита при длительной эксплуатации заставили искать замену цианистым электролитам.

Для замены цианистых электролитов разработаны нетоксичные растворы других комплексных солей меди (пирозинатные, аммиачные, этаноламиновые, этилендиаминовые, полиэтиленполиаминовые, щавелевокислые, роданистые, тиосульфатные и др.). Из них наибольшее внимание заслуживают пирозинатные электролиты. Они безвредны, просты и устойчивы по составу, по рассеивающей способности — близки к цианистым электролитам.

Хорошие мелкозернистые осадки меди получают также из аммиачных, этилендиаминовых и полиэтиленполиаминовых электролитов. Однако первые недостаточно устойчивы вследствие летучести аммиака; этилендиаминовые и полиэтиленполиаминовые не безвредны, дороги, вызывают осложнения при обезвреживании промывных вод после меднения.

Весьма перспективными являются сульфаминовокислые электролиты меднения, находящие в последние годы промышленное применение. Благодаря высокой растворимости сульфаминовокислой меди в электролитах на основе этой соли возможно применение повышенных плотностей тока и соответственно высоких скоростей осаждения.

Процесс меднения характеризуется применением многочисленных веществ, которые при вдыхании или попадании на участки кожи могут вызвать отравление, ожоги и другие травмы у работающих. Поэтому необходимо удаление из помещения цеха вредных газов, паров веществ с помощью приточно-вытяжной вентиляции.

Повышенная осторожность требуется при работе с цианистыми электролитами меднения. К работе должны допускаться только лица, прошедшие дополнительный специальный инструктаж и медицинский осмотр.

Периодически, не реже 1 раза в квартал, работающие должны проверяться на знание инструкций и правил техники безопасности.

**Сернокислые электролиты матового меднения.** Сернокислый медный электролит в простейшем случае состоит из двух компонентов: сернокислой меди и серной кислоты.

Серная кислота снижает активность меди в растворе, повышая катодную поляризацию, способствуя образованию плотной структуры катодного осадка, а также повышает электропроводность раствора [9].

Концентрацию сернокислой меди выбирают в соответствии с принятыми плотностью тока и концентрацией серной кислоты в ван-

Таблица 1. Состав и режим осаждения сернокислых, борфтористоводородных и кремнефтористоводородных электролитов меди

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
<i>Компоненты, г/л</i>					
Сернокислая медь пятиводная	200—250	200—250	—	—	—
Борфтористоводородная медь	—	—	200—225	350—450	—
Кремнефтористоводородная медь	—	—	—	—	250—300
Серная кислота	50—70	50—70	—	—	—
Борфтористоводородная кислота	—	—	5—20	25—30	—
Борная кислота	—	—	20—35	20—30	—
Кремнефтористоводородная кислота	—	—	—	—	10—15
Сульфированный декстрин	0,8—1,0	—	—	—	—
Сульфирол-8	0,1—0,2	—	—	—	—
<i>Режим осаждения</i>					
pH	—	—	1,3—1,7	0,3—0,6	—
Температура, °C	25—45	15—25	15—30	40—55	15—45
Катодная плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	1—8	1—3	2—6	40—55	5—7
Анодная плотность тока $i_a$ , А/дм <sup>2</sup>	0,5—4,0	0,5—1,5	1—3	20—25	2,5—3,5
Скорость осаждения, мкм/мин	0,2—1,6	0,2—0,6	0,4—1,2	7—8	1,0—4,0

не. Как и в других электролитах, допускаемый верхний предел плотности тока тем выше, чем больше концентрация соли меди в растворе. Однако приготовить очень концентрированный раствор по меди нельзя, так как растворимость сернокислой меди ограничена и заметно уменьшается с повышением содержания серной кислоты в растворе. При концентрации серной кислоты 50—70 г/л содержание сернокислой меди не может превышать 304—285 г/л соответственно.

Кроме указанных двух компонентов в сернокислый электролит вводят иногда в небольшом количестве органические вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами. Добавки этих веществ повышают катодную поляризацию и способствуют образованию более мелкозернистых плотных осадков меди.

К анодам в сернокислом электролите не предъявляется высоких требований. Катаные аноды более пригодны, чем электролитические и литые.

Повышенная температура делает осадок более крупнокристаллическим. Тем не менее используются и электролиты с подогревом, так как они позволяют поддерживать более высокую плотность тока. Катодный выход по току составляет 98—100%. Анодный выход по току несколько больше катодного, в связи с чем в электролите наблюдается увеличение концентрации меди и уменьшение концентрации кислоты.

В табл. 1 приведены составы электролитов для сернокислого матового меднения (электролиты 1 и 2).

Таблица 2. Основные неполадки при меднении в сернокислом электролите

Характер неполадок	Причина	Способ устранения
Грубая шероховатая поверхность медного покрытия	Загрязнение электролита механическими примесями	Очистить электролит фильтрацией
«Подгар» и дендриты на выступах и кромках деталей	1. Чрезмерно высокая плотность тока 2. Мало межэлектродное расстояние	1. Снизить плотность тока, ввести перемешивание 2. Правильно расположить детали на приспособлении
В углублениях деталей крупнокристаллический рыхлый и шероховатый слой меди	1. Низкая концентрация серной кислоты 2. Очень низкая плотность тока	1. Добавить серную кислоту по данным анализа 2. Повысить плотность тока
Рыхлый и губчатый слой меди и большое выделение водорода на катоде	Большой избыток серной кислоты при малой концентрации меди	Откорректировать электролит по данным анализа
Появление блестящих полос на покрытии	Загрязнение электролита органическими примесями, полировочной пастой	Обработать электролит активированным углем
Крупнокристаллическое покрытие	Чрезмерно высокая концентрация медного купороса	Отлить часть электролита и разбавить оставшийся электролит водой
Кристаллизация медного купороса на анодах и на дне ванны		

При перемешивании электролита очищенным сжатым воздухом и непрерывной фильтрации можно работать при катодной плотности тока до 6 А/дм<sup>2</sup>. Реверсирование тока способствует получению качественных покрытий при плотностях тока до 8—10 А/дм<sup>2</sup>.

В табл. 2 описаны основные неполадки при меднении в сернокислом электролите.

Для получения блестящих покрытий меди непосредственно из ванны за последнее время предложено много добавок, относящихся к различным классам органических соединений.

**Борфтористоводородные электролиты.** Главным преимуществом борфтористоводородных электролитов являются большая растворимость солей осаждающихся металлов, высокая устойчивость растворов, плотная мелкокристаллическая структура осадков при плотностях тока, значительно превосходящих обычные. Рассеивающая способность борфтористоводородных электролитов примерно такая же, как у сернокислых, поэтому этот электролит целесообразно применять при нанесении покрытий на детали простой формы и полу-

фабрикаты (проволоку, ленту). Электрод не пригоден для непосредственного меднения стали из-за контактного вытеснения меди железом.

Состав борфтористоводородных электролитов и режимы осаждения приведены в табл. 1 (электролиты 3, 4). Электролиты применяют для осаждения толстых слоев. В электролите 4 процесс ведут при интенсивном перемешивании и применяют в основном при меднении ленты и проволоки.

Для приготовления электролита свежеприготовленную тщательно промытую (5—6 раз с декантацией) углекислую медь растворяют в борфтористоводородной кислоте. Далее добавляют необходимое количество борной кислоты и затем борфтористоводородной кислоты для доведения pH до заданного значения. Затем доводят электролит водой до требуемого объема. В процессе работы pH электролита корректируют, добавляя углекислую медь для повышения или борфтористоводородную кислоту для понижения pH.

**Кремнефтористоводородные электролиты.** Этим электролитам присущи в основном достоинства и недостатки борфтористоводородных электролитов.

Электролиты просты по составу, допускают применение высоких плотностей тока. Исходные компоненты, из которых состоит электролит — кремнефтористоводородная кислота и кремнефтористоводородная медь — дешевле соответствующих составляющих борфтористоводородного электролита.

Состав электролита и режим осаждения приведены в табл. 1 (электролит 5).

### 3. Цианистые электролиты

В цианистых электролитах медь восстанавливается на катоде из своих одновалентных ионов. Электролиты состоят из комплексных цианидов одновалентной меди, некоторого избытка цианистого натрия или калия, восстановителя, препятствующего образованию ионов двухвалентной меди и депассиваторов — соединений, обеспечивающих поддержание анодов в активном состоянии. Для получения блестящих покрытий в электролит вводят блескообразующие добавки — винную кислоту, сернокислый марганец, фурфуроловый спирт и др.

**Назначение компонентов.** Содержание основных компонентов весьма существенно влияет на ход как катодного, так и анодного процессов.

Рассмотрим влияние отдельных компонентов электролита и режимов осаждения на процесс меднения в цианистых электролитах.

Одним из основных компонентов электролита является комплексная соль цианида меди. Чем выше концентрация соли в электролите, тем больше допустимая плотность тока, а следовательно, и скорость осаждения.

Чрезвычайно важную роль как в ходе катодного, так и анодного процессов играет также свободный цианид натрия. Чем выше концентрация свободного цианида, тем ниже допустимая плотность тока и выход по току.

Анодный процесс резко меняется с изменением концентрации свободного цианида. Чем выше концентрация свободного цианида,

тем лучше растворяются аноды и увеличивается допустимая анодная плотность тока.

Избыток цианида необходим для обеспечения устойчивости комплексной соли в растворе и для предотвращения пассивации анодов.

Чем выше концентрация свободного цианистого натрия, тем больше электропроводность, поляризация и рассеивающая способность электролита.

Для предотвращения пассивации медных анодов применяется виннокислый калий (натрий) (сегнетова соль). На катодную поляризацию эта соль практически не влияет.

Роль депассиваторов выполняют также роданистые соли калия, натрия или аммония.

Едкий натр применяется для повышения электропроводности раствора, для снижения карбонизации цианида, особенно при высоких температуре и плотности тока.

Сульфит натрия вводится иногда в электролит для предупреждения окисления одновалентных ионов меди до двухвалентных, уменьшая тем самым расход цианида.

Карбонат натрия образуется при взаимодействии цианидов с кислородом и углекислотой воздуха. Значительное количество карбонатов (выше 60 г/л) понижает выход по току, способствует получению пористых покрытий.

Температура цианистых электролитов поддерживается в зависимости от требуемой плотности тока. При низких плотностях тока (до 1 А/дм<sup>2</sup>) она не превышает 30°C, при высоких плотностях тока в концентрированном электролите по меди с относительно малым содержанием свободного цианида температуру повышают до 50°C, а иногда и до 60—70°C. Необходимо иметь в виду, что с увеличением температуры скорость карбонизации свободного цианида и выделения цианистого водорода в атмосферу увеличиваются.

Значение плотности тока должно быть увязано с составом электролита. При слишком малых плотностях тока осадок получается недостаточно качественным. При чрезмерно высоких плотностях тока осадок становится темным, рыхлым. Выход по току с ростом его плотности довольно быстро уменьшается. При чрезмерно высоких плотностях тока аноды пассивируются, покрываются слоем зеленого шлама.

Рассеивающая способность цианистых электролитов меднения возрастает при разведении электролита. Увеличение концентрации меди в растворе, повышение температуры, перемешивание электролита уменьшают рассеивающую способность электролита.

В медных цианистых электролитах целесообразно применение реверсивного тока, способствующего улучшению качества покрытия по структуре и внешнего вида и позволяющего повысить плотность тока.

Значительная скорость осаждения достигается в концентрированных по меди электролитах с малым содержанием свободных цианидов. В таких электролитах при высокой температуре (50—60°C) допускается применение высоких плотностей тока (до 10 А/дм<sup>2</sup>).

Составы наиболее широко применяемых электролитов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Состав и режим осаждения цианистых электролитов медиения

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
<i>Компоненты, г/л</i>					
Цианистая медь	50—70	50—70	20—30	40—45	110—120
Цианистый натрий свободный	5—10	10—25	5—10	12—15	4—5
Сегнетова соль четырехводная	30—60	—	—	—	—
Роданистый аммоний	—	—	—	10—15	—
Виннокислый натрий	—	—	—	5—10	—
Сернокислый марганец	—	—	—	0,03—0,05	—
Роданистый натрий	—	—	—	—	15
Антипиритиновая добавка	—	—	—	—	1—2
<i>Режим осаждения</i>					
pH	—	10—11	—	10,7—12,8	—
Температура, °C	40—50	40—50	15—25	50—60	70—80
Катодная плотность тока $i_c$ , А/дм <sup>2</sup>	1—3	1—3	0,3—0,5	1,0—2,5	6—10
Анодная плотность тока $i_a$ , А/дм <sup>2</sup>	0,5—1,5	0,5—1,5	0,15—0,25	0,5—1,2	3—5
Скорость осаждения, мкм/мин	0,3—0,9	0,3—0,9	0,1—0,15	0,3—0,7	1,8—2,6

Калиевые соли имеют некоторые преимущества перед натриевыми — они менее чувствительны к органическим примесям и позволяют применять более гибкий режим [10]. При замене натриевых солей калиевыми необходимо сделать соответствующий перерасчет.

Электролиты 1, 2 и 5 применяются для непосредственного меднения стали, чугуна, титана и его сплавов, медных сплавов. Используются эти электролиты и для меднения деталей, имеющих пайку. При плотности тока более 2 А/дм<sup>2</sup> применяется реверсирование, при этом продолжительность катодного периода 10 с, анодного — 1—2 с. Электролит 3 применяют для нанесения медного подслоя толщиной 3—4 мкм на сталь, чугун, титан и его сплавы; электролит 4 — для нанесения блестящих покрытий на сталь, чугун, титан и его сплавы, медные сплавы, цинковые сплавы; электролит 5 — для скоростного нанесения меди. Осаждение осуществляется при перемешивании.

В качестве анодов используют обычно прокатанные пластины из меди М0, М1 или из фосфористой меди (ТУ 48-21-5045—76).

Неполадки, встречающиеся при эксплуатации цианистых ванн меднения, и способы их устранения приведены в табл. 4.

**Приготовление электролита.** Для приготовления цианистого электролита меднения лучше всего использовать закисную цианистую соль меди. Расчетную массу цианистой меди вводят в заранее растворенный в дистиллированной или деминерализованной воде цианистый натрий (калий), периодически перемешивая раствор. Рекомендуется для очистки раствора в ванну добавлять активирован-

Таблица 4. Основные неполадки при нанесении медных покрытий в цианистых электролитах

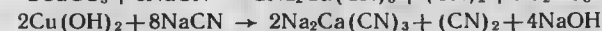
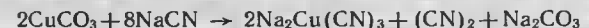
Характер неполадок	Причина	Способ устранения
Интенсивное выделение водорода	Низкая концентрация меди или высокая концентрация свободного цианида	Добавить цианистую медь в электролит
Медленное осаждение меди, аноды чистые и блестящие	1. Высокая катодная плотность тока 2. Высокая концентрация свободного цианида	1. Снизить катодную плотность тока 2. Снизить концентрацию свободного цианида
На анодах светлый или коричневый налет. Электролит вблизи анодов имеет голубую окраску	1. Пониженная концентрация цианидов 2. Высокая анодная плотность тока	1. Добавить цианистый натрий. Вычистить аноды 2. Уменьшить анодную плотность тока
Темно-красный цвет медного покрытия	Высокая катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока

ный уголь из расчета 3 г на 1 л и перемешивать в течение 1,5—2 ч. После суточного отстаивания раствор фильтруют в рабочую емкость, вводят предварительно растворенные другие компоненты, доводят до необходимого объема, корректируют едким натром по результатам анализа.

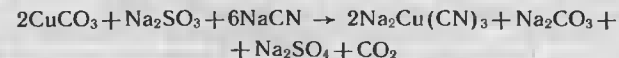
В случае отсутствия цианистой меди или при малом объеме соли электролит можно приготовить из свежесажженной основной углекислой меди или из соли Шевреля.

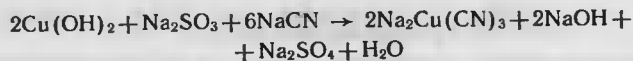
Для получения основной углекислой меди расчетное количество сернокислой меди (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O — 80—125 г/л) растворяют в воде, нагревают раствор до 40—50°C и приливают к нему подогретый концентрированный раствор кальцинированной соды, перемешивая до обесцвечивания раствора. Выпавший зеленоватый осадок основной углекислой меди отделяют декантированием, затем его промывают теплой водой. Полученный осадок CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> растворяют в растворе цианистого натрия, после чего разбавляют электролит водой до заданного объема.

Взаимодействие основной углекислой меди с цианистым натрием можно представить следующими реакциями:

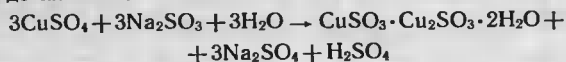


Для предупреждения образования дициана к раствору двухвалентной меди добавляют сернистокислый натрий, который восстанавливает двухвалентную медь в одновалентную по реакции

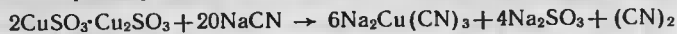




Электролит меднения можно приготовить на основе соли Шевреля ( $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Соль Шевреля получается путем взаимодействия горячих растворов медного купороса и сульфита натрия до их обесцвечивания:



При этом выпадает кирпично-красный осадок соли Шевреля, после чего раствору дают отстояться и производят декантацию. Полученный осадок несколько раз промывают водой и затем растворяют в растворе цианистого натрия концентрацией 200—300 г/л:



Для связывания выделяющегося при реакции дициана раствор цианистого натрия подщелачивают раствором едкого натра. Полученный раствор так же, как и в предыдущем способе, разбавляют водой до заданного объема, корректируют при необходимости.

**Корректирование электролита.** Для корректирования применяется цианистый натрий, комплексная соль цианистой меди и депассиватор.

Карбонаты из больших объемов удалять затруднительно, поэтому необходимо стремиться не допускать превышения критического содержания карбонатов, периодически обновляя раствор.

Наиболее вредными примесями в электролите считают органические загрязнения, цинк, свинец, олово. Металлы удаляют проработкой электролита при малых плотностях тока. Органические загрязнения удаляют путем фильтрации электролита через активированный уголь.

#### 4. Пирофосфатные электролиты

Несомненными положительными качествами пирофосфатных электролитов является их безвредность, хорошая рассеивающая способность, малая агрессивность, возможность непосредственного меднения стали, цинка и его сплавов, алюминия и его сплавов. Эти особенности позволяют применять пирофосфатные электролиты для осаждения медного подслоя при многослойном покрытии медь-никель-хром на сталь, цинк и его сплавы, алюминий и его сплавы.

Сравнительная оценка многочисленных пирофосфатных электролитов меднения показала, что равномерные мелкозернистые покрытия можно получать с высокой эксплуатационной надежностью в электролитах, приведенных в табл. 5 [8].

Электролиты 1—3 разработаны в Институте неорганической химии АН ЛатвССР, электролит 4 — в Харьковском политехническом институте [13].

Катодный и анодный выход по току в электролитах 1—3 близок к 100%, в электролите 4 — тем выше, чем ниже плотность тока и выше температура и находится в пределах 90—100%.

Применение механического перемешивания предпочтительнее воздушного. Применение электролитов 1—3 позволяет осаждать медь

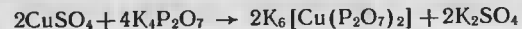
Таблица 5. Состав и режимы осаждения пирофосфатных электролитов

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита			
	1	2	3	4
<i>Компоненты, г/л</i>				
Сернокислая медь пятиводная	90	90	90	40—90
Пирофосфорнокислый калий	350	350	350	330—350
Сульфосалициловокислый натрий	—	—	—	25—35
Лимонная кислота (цитрат калия)	—	—	20	—
Борная кислота	30	—	—	—
Триоксиглутаровая кислота	—	7	—	—
Селенит натрия	0,002	0,002	0,002	—
<i>Режим осаждения</i>				
pH	8,3—8,7	8,3—8,7	8,3—8,7	8,4—8,7
Температура, °C	30—50	30—50	30—50	18—50
Катодная плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> :				
без перемешивания	—	—	—	0,3—0,8
с перемешиванием	0,8—2,5	0,8—2,5	0,8—2,5	0,8—2,0
Анодная плотность тока $i_a$ , А/дм <sup>2</sup>	0,4—1,25	0,4—1,25	0,4—1,25	0,5—1,0

с равномерным блеском, который не снижается с увеличением толщины.

Указанные электролиты могут применяться и без блескообразователей (селенита натрия). В этом случае они не имеют зеркального блеска, но отличаются мелкокристаллической структурой, низкими внутренними напряжениями и небольшой пористостью.

**Приготовление электролита.** Раствор сернокислой меди при перемешивании вливается в раствор пирофосфата калия. Выпадающий творожистый осадок сразу растворяется в избытке пирофосфата калия:



Рекомендуется выпавший осадок пирофосфата меди  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  промывать от сульфат-ионов. Это производится декантацией при 4-х—5-тикатной промывке нагретой до 80°C водой.

**Корректирование электролита.** Один раз в день проводят проверку pH раствора. В случае необходимости корректировка pH проводится с помощью 50%-ного раствора пирофосфорной кислоты или 30%-ного раствора гидроксида калия.

Один раз в неделю корректируют по анализу основные компоненты электролита  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Медь вводится в электролит после растворения свежесозданного пирофосфата меди в пирофосфате калия.

Пирофосфат калия при его корректировке растворяется в необходимом количестве в отдельной емкости и затем вводится в электролит. Другие компоненты электролита также вводятся в электролит после растворения их в отдельных емкостях.

Таблица 6. Неполадки при меднении в пирофосфатном электролите

Характер неполадок	Причины	Способ устранения
Покрытие отслаивается	Некачественная подготовка поверхности деталей	Улучшить обезжиривание и активирование
Появление коричневых пятен на покрытии, порошкообразное покрытие	Низкое значение pH электролита (меньше 8)	Откорректировать pH добавлением 10%-ного раствора КОН
Шероховатое покрытие	Механические загрязнения в электролите	Профильтровать электролит с добавлением активированного угля
Малая степень блеска	1. Несоответствие между $i_k$ и температурой 2. Недостаточное содержание блескообразователя	1. Откорректировать $i_k$ применительно к температуре (или наоборот) 2. Добавить блескообразователь
Аноды покрываются коричневым или ярко-красным налетом	Недостаток в электролите свободного пирофосфата или лимонной кислоты	Откорректировать электролит по данным анализа

Содержание селенита натрия химическим анализом не определяется. Концентрация этой добавки поддерживается по мере выработки в зависимости от внешнего вида покрытия в ячейке Хулла.

**Неполадки при меднении и их устранение.** Неполадки, возникающие в процессе работы пирофосфатного электролита меднения, и способы их устранения приведены в табл. 6.

### 5. Серноокислые электролиты блестящего меднения

В последнее время процесс получения блестящих медных осадков непосредственно в процессе осаждения стал одним из важнейших процессов при нанесении многослойных защитно-декоративных покрытий.

Наибольшее распространение получили серноокислые электролиты, в которых в качестве блескообразователей используются органические добавки.

Как правило, применяемые в настоящее время блескообразователи являются составными, состоящими из двух-трех органических добавок различного класса. Подбор этих добавок позволяет обеспечить получение эластичных блестящих покрытий меди с высокими выравнивающими свойствами.

В нашей стране нашли применение три электролита для получения блестящих покрытий из серноокислых электролитов (табл. 7).

Таблица 7. Состав серноокислых электролитов блестящего меднения и режим осаждения

Компоненты и режим осаждения	№мер электролита		
	1	2	3
<i>Компоненты, г/л</i>			
Серноокислая медь пятиводная	200—250	200—220	180—220
Серная кислота	35—70	50—70	45—65
Блескообразующая добавка Б-7211, мл/л	3—5	—	—
Блескообразующая добавка ЛТИ, мл/л	—	1—5	—
Блескообразующая добавка Лимеда Л-2 (2А), мл/л	—	—	3—5
Хлористый натрий	0,03—0,07	0,03—0,06	0,05—0,15
<i>Режим осаждения</i>			
Температура, °С	20—28	18—25	18—22
Катодная плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	2—7	2—3 (без перемешивания); 4—5 (с перемешиванием)	0,5—9,0
Анодная плотность тока $i_a$ , А/дм <sup>2</sup>	1—3,5	1—2,5	2—3,0
Перемешивание	Сжатым воздухом	Допускается без перемешивания	Сжатым воздухом
Фильтрация	Непрерывная	Периодическая или непрерывная	Непрерывная или периодическая
Выход по току, %	100	100	100

Эти электролиты базируются практически на одном основном составе электролита. Свойства покрытий также отличаются не столь существенно.

Основным критерием при выборе того или иного электролита является доступность блескообразующей добавки.

Электролит 1 разработан в Болгарской Народной Республике, электролит 2 — сотрудниками Ленинградского технологического института им. Ленсовета во главе с проф. П. М. Вячеславовым, электролит 3<sup>1</sup> — в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР [2].

**Назначение компонентов.** Серноокислая медь является основным компонентом электролита, ее массовое содержание в электролите определяет допустимую плотность тока.

Серная кислота повышает электропроводность, снижает активную концентрацию ионов меди, способствуя образованию более мелкокристаллической структуры.

Указанные электролиты весьма чувствительны к содержанию хлоридов в своем составе. Недостаток хлора даже при достаточном

<sup>1</sup> В последние годы этим институтом совместно с Болгарской Академией Наук разработаны электролиты блестящего меднения БС-1 и БС-2, которые внедряются на ряде предприятий нашей страны.



количество блескообразователя не позволяет получать качественные блестящих осадков. При избытке хлоридов появляются различные дефекты: матовый с шероховатыми полосами осадок, на анодах появляется сероватый налет.

Блескообразователь служит для осаждения блестящих эластичных покрытий меди. Он способствует увеличению выравнивания и рассеивающей способности.

Для работы пригодны только фосфорсодержащие аноды с массовым содержанием фосфора 0,03—0,06%. Применение других анодов приводит к засорению электролита шламом, что вызывает появление на покрытии наростов, дендритов. Фосфорсодержащие аноды марки АМФ выпускаются (ТУ 48-21-5045—76) в виде кусков размером 25×25×5 мм. Куски помещаются в анодные корзины из титана, которые завешиваются в ванну. Рекомендуется анодные корзины поместить в чехлы из полипропиленовой ткани (ТУ 17-4029—70).

**Влияние режимов осаждения на свойства покрытий.** Оптимальной является средняя температура из интервала, приведенного в табл. 7. Перегрев электролита вызывает понижение рассеивающей способности, выравнивания и увеличивает расход добавки. Для охлаждения применяются специальные теплообменники из графита или титана. Следует избегать также и слишком низких температур. Подогрев электролита осуществляется посредством теплообменников, либо с помощью погруженных в ванну нагревателей из графита, титана, фторопласта, специальных видов твердого стекла и фарфора.

Наиболее благоприятной для нормальной работы электролита является катодная плотность тока 2—7 А/дм<sup>2</sup>, оптимальная 4,0—4,5 А/дм<sup>2</sup>. Анодная плотность тока не должна превышать 2,5—3,0 А/дм<sup>2</sup>. Допускается снижение плотности тока при вынужденной остановке автомата при концентрации блескообразующей добавки 5 мл/л — до 2,5 А/дм<sup>2</sup>, а при содержании 3—3,5 мл/л — до 1,5 А/дм<sup>2</sup>.

Для получения блестящих покрытий в электролитах 1 и 3 (см. табл. 7) необходимо интенсивное перемешивание электролита сжатым воздухом. Кислород воздуха окисляет блескообразователь, что способствует улучшению качества осажденной меди. Воздух должен быть очищен от жировых и механических загрязнений. Количество воздуха регулируется таким образом, чтобы раствор на поверхности электролита пенился. Для этого на 1 м<sup>2</sup> поверхности электролита необходимо 15—25 м<sup>3</sup>/ч воздуха.

С помощью фильтрования электролит очищается от механических примесей и способствует получению гладких блестящих медных осадков. Кроме того, благодаря фильтрованию электролит может работать при повышенной плотности тока без пригара деталей.

При фильтрации сменность должна обеспечиваться в пределах 1—2 объема в 1 ч. Фильтрацию электролита рекомендуется проводить через инфузорные земли, а при их отсутствии — через полипропиленовую ткань ТУ 17-4029—70.

Электролиты меднения с блескообразующими добавками обладают хорошей рассеивающей и кроющей способностями. При оптимальном составе и режиме электролиза удается получать максимально возможную для данного электролита рассеивающую и кроющую способности. Выход по току в кислом электролите меднения составляет около 100%. При плотности тока 4,5 А/дм<sup>2</sup> скорость осаждения покрытия составляет 1 мкм/мин.

Таблица 8. Продолжительность меднения в блестящем серноокислом электролите меднения

Толщина покрытия, мкм	Продолжительность меднения (мин) при плотности тока, А/дм <sup>2</sup>							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	4,5	2,3	1,5	1,1	0,9	0,7	0,6	0,5
3	13,5	6,8	4,5	3,4	2,7	2,2	1,9	1,7
6	27,0	13,6	9,0	6,8	5,4	4,5	3,8	3,4
9	40,5	20,3	13,5	10,1	8,1	6,7	5,7	5,0
15	67,5	33,7	22,5	16,9	13,8	11,3	9,6	8,4

Продолжительность осаждения меди приведена в табл. 8.

**Приготовление электролита.** Ванна наполняется на 2/3 объема деминерализованной или дистиллированной холодной водой. Осторожно, при непрерывном перемешивании, добавляется вся расчетная масса серной кислоты. Раствор подогревается до 60°C, добавляется рецептурная масса серноокислой меди и температура повышается до полного растворения соли. Ванна доливается деминерализованной или дистиллированной водой до рабочего уровня и проводится очистка электролита. В раствор вводится перекись водорода (2 мл/л), затем раствор перемешивается в течение 40—60 мин. После этого он нагревается до 60—80°C и выдерживается при этой температуре 2—3 ч до полного разложения перекиси водорода. Электролит охлаждается до комнатной температуры, добавляется 3 г/л активированного угля, не содержащего хлор-ионов (ОУЭ ТУ 6-16-1758—72) и перемешивается в течение 30 мин. Затем электролит отстаивается 10—12 ч и фильтруется. Если тот же насос или фильтр в дальнейшем используется для фильтрации электролита с блескообразователем, его необходимо тщательно очистить от частичек активированного угля. Наличие незначительных количеств активированного угля в электролите или на фильтре приводит к частичной, а подчас и полной адсорбции блескообразователя.

Затем определяется содержание хлоридов в растворе электролита. Если при пересчете на Cl<sup>-</sup> концентрация окажется ниже 20 мг/л, ее доводят до оптимальной добавкой хлористого натрия, либо соляной кислоты. Затем добавляется необходимое количество блескообразователя.

**Корректирование электролита.** Важнейшим условием для поддержания правильного режима ванны является систематическое поддержание в указанных пределах концентрации электролита и периодическое корректирование добавками, обеспечивающими хорошую выравнивающую способность и придающими блеск медному покрытию. Блескообразователь при интенсивном перемешивании вводится непосредственно в электролит.

Корректирование электролита производится расчетным количеством добавки, обеспечивающим образование равномерного блестящего покрытия, причем средний расход составляет приблизительно 0,3 л блескообразователя на 1000 А·ч. Контроль за содержанием блескообразующей добавки осуществляется, как правило, визуально. На расход добавки указывает постепенное уменьшение блеска, потускнение слоя, появление матовых пятен в первую очередь на участках с пониженной плотностью тока

05777

Т а б л и ц а 9. Основные неполадки при нанесении блестящих медных покрытий из сернокислого электролита

Для бесперебойной работы ванны необходимо установить регулярный контроль за содержанием медного купороса, серной кислоты, хлор-ионов, а также уровня электролита. Уменьшение объема жидкости за счет испарения возмещается деминерализованной или дистиллированной водой.

Израсходованную в условиях работы часть сернокислой меди пополняют введением дополнительной массы этой соли. Для этого сернокислая медь растворяется в дистиллированной воде и к раствору добавляется активированный уголь. После интенсивного получасового размешивания и последующего фильтрования приготовленный раствор соединяют с электролитом. При необходимости доливается и серная кислота, разбавленная небольшим объемом дистиллированной воды.

Постоянство концентрации ионов хлора регулируется добавлением расчетного объема концентрированной соляной кислоты или хлористого натрия.

Поддержание оптимальной концентрации ионов хлора в электролите является необходимым условием для получения высококачественного покрытия. Недостаток ионов хлора даже при достаточном содержании блескообразователя способствует образованию губчатого осадка неприятной окраски и «подгара».

**Неполадки при меднении и их устранение.** Возможные неполадки и способы их устранения для сернокислых электролитов с блескообразующими добавками приведены в табл. 9.

## 6. Меднение отдельных металлов и сплавов

**Стальные детали.** Непосредственное меднение стальных деталей из цианистых электролитов меднения, как отмечалось в гл. 2, не представляет каких-либо затруднений.

Для меднения с оптимальным сцеплением со сталью в пирофосфатных электролитах предлагается [8] две технологические схемы.

Меднение проводят из двух ванн, причем первый слой меди осаждается из электролита с высоким содержанием пирофосфата. Погружение деталей производится под ток и осаждается слой меди толщиной 1—2 мкм в электролите следующего состава (г/л): медь сернокислая — 10; пирофосфат калия — 200—300, рН электролита 8,3—8,5, температура — 25—35°C.

Медь можно наносить в одной ванне, подбирая состав, обеспечивающий оптимальное сцепление (например, электролиты 2 и 3 в табл. 5). В этом случае нет опасности выделения контактной меди.

Подготовка поверхности должна включать операцию глубокого активирования в соляной кислоте (1:1).

Загрузку деталей желательно проводить под током. Во всех случаях необходимо обеспечивать тщательное обезжиривание деталей, так как обезжиривающими свойствами пирофосфатные ванны меднения не обладают.

**Цинковые сплавы.** Важным условием получения качественного покрытия на цинковых сплавах является высокое качество литья. Желательно иметь на поверхности плотную литейную корку с необнаженной пористостью, так как пористость затрудняет получение высококачественных покрытий.

Характер неполадок	Причина	Способ устранения
Плохое сцепление блестящих покрытий	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Неполадки в предварительной обработке деталей</li> <li>2. Недостаточная промывка деталей после цианистого меднения</li> <li>3. Длительная выдержка деталей в электролите кислого меднения без тока</li> <li>4. Слишком высокая температура электролита</li> <li>5. Передозировка электролита блескообразующей добавкой</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Проверить предварительную обработку</li> <li>2. Устранить следы цианидов</li> <li>3. Загружать детали в электролит под ток</li> <li>4. Довести температуру до оптимальной</li> <li>5. Обработать электролит активированным углем до оптимальной концентрации блескообразующей добавки</li> </ol>
Понижение степени блеска на участках низких плотностей тока	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Недостаточная концентрация блескообразующей добавки</li> <li>2. Повышенная температура</li> <li>3. Недостаточная концентрация ионов хлора</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Корректировать содержание блескообразующей добавки</li> <li>2. Понизить температуру до оптимальной концентрации</li> <li>3. Увеличить содержание ионов хлора до оптимальной концентрации</li> </ol>
Низкая степень выравнивания	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Низкая концентрация блескообразующей добавки</li> <li>2. Недостаточно интенсивное перемешивание</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Довести концентрацию добавки до оптимальной величины</li> <li>2. Увеличить перемешивание</li> </ol>
Пористость структуры, пitting прежде всего на участках высокой плотности тока	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Загрязнение электролита органическими веществами</li> <li>2. Низкая концентрация добавки</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Очистить электролит добавлением 30%ного <math>H_2O_2</math> (0,15—0,25 мл/л) и активированного угля (3 г/л) с последующей фильтрацией</li> <li>2. Прибавить необходимое количество блескообразующей добавки</li> </ol>
Появление поверхностных дефектов «рисунка»	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Повышенное содержание блескообразующей добавки и низкая плотность тока</li> <li>2. Высокая температура электролита</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Обработать электролит активированным углем до оптимального количества добавки</li> <li>2. Снизить температуру электролита до оптимальной</li> </ol>

Характер неполадок	Причина	Способ устранения
Подгар покрытий	1. Низкая температура электролита 2. Низкое содержание сернистой меди в электролите	1. Довести температуру электролита до нормальной 2. Корректировать электролит сернистой медью
Шероховатость поверхности	1. Присутствие взвешенных частиц в электролите 2. Применение анодов с низким содержанием фосфора 2. Высокое содержание ионов хлора	1. Улучшить фильтрацию 2. Заменить аноды стандартными с массовым содержанием фосфора 0,03—0,06% 3. Понижение концентрации ионов хлора до оптимальной
Образование непроявляющей пленки на анодах	1. Слишком низкая температура электролита 2. Высокое содержание основных компонентов электролита меди, серной кислоты, хлоридов	1. Повысить температуру электролита 2. Провести корректировку электролита по содержанию сернистой меди, серной кислоты и ионов хлора

Основная трудность при меднении цинковых сплавов в цианистом, а также пиррофосфатном электролите создается вследствие большой химической активности цинка и большой разности между электродными потенциалами цинка и меди (более 1 В). Стандартные потенциалы цинка  $-0,76$  В, меди  $+0,34$  В).

Обезжиривание должно проводиться в растворах, не содержащих щелочь при температуре 60—75°C.

Очень важным является соблюдение pH раствора, которое должно быть не выше 10—12, иначе может произойти растравливание поверхности и образование шлама.

При покрытии цинкового литья медью обычно применяются для первого слоя разбавленные цианистые медные электролиты низкой концентрации со значением pH около 11. В этом электролите осаждается слой меди 3—4 мкм, после он наращивается в более концентрированной ванне.

Для достижения прочного сцепления в пиррофосфатных электролитах меднения приходится применять повышенные начальные плотности тока, чтобы обеспечить превышение тока контактного обмена. При этом подбираются электролиты для осаждения первого слоя меди, в которых скорость контактного обмена между медью и цинком низка, и проводится меднение в двух ваннах.

Технологический процесс пиррофосфатного меднения литейных сплавов ЦАМ4-1 и ЦАМ4-3 перед последующим блестящим никели-

рованием Лимеда МЦАМ-2 разработан в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР и описывается ниже.

Процесс основывается на пиррофосфатном электролите меднения (А. с. 378543, СССР) и предназначен для нанесения медного подслоя перед последующим блестящим никелированием при защитной и защитно-декоративной отделке изделий, отлитых из ЦАМ4-1 и ЦАМ4-3, в соответствии с требованиями ГОСТ 21484—76.

Пиррофосфатный электролит применяется для меднения на подвесках с использованием стационарных ванн, а также полуавтоматических и автоматических установок.

Медные покрытия, получаемые из пиррофосфатного электролита меднения, являются светлыми, полублестящими, мелкокристаллическими, а электролит характеризуется относительно хорошими рассеивающей (не менее 60%) и кроющей способностями. Скорость осаждения металла при 2 А/дм<sup>2</sup> равна 0,5 мкм/мин. Из разработанного пиррофосфатного электролита медь на деталь из цинково-лития осаждается с достаточной прочностью сцепления с основой.

Электролит является неагрессивным и безвредным при эксплуатации и обслуживании ванны в гальванических цехах.

Процесс пиррофосфатного меднения проводится при повышенных температурах, что способствует взаимодействию ионов меди и пиррофосфата с металлическими поверхностями. Поэтому все оборудование, находящееся в непосредственном контакте с раствором, должно быть тщательно изолировано и защищено. Необходимо учесть, что детали оборудования, изготовленные из черных металлов, будут растворяться в электролите и могут быть причиной загрязнения его нежелательными примесями, например железом. В случае применения стальных ванн для этого процесса они должны изолироваться рубашкой, изготовленной из полихлорвинила, полипропилена, эбонита или другого изолирующего материала.

Если для составления пиррофосфатного электролита меднения используется ванна, применявшаяся ранее для какого-либо другого процесса, то предварительно в нее на 48 ч должен быть залит 5%-ный (по объему) раствор соляной кислоты.

Оптимальным условием работы пиррофосфатного электролита меднения является его непрерывная фильтрация, обеспечивающая постоянное удаление выпадающей в осадок гидроокиси меди, возможность чего увеличивается при значительных отклонениях от оптимальных условий электролиза. Стационарные ванны могут также эксплуатироваться и без непрерывной фильтрации, но в этом случае при одноменной работе периодическая фильтрация должна осуществляться не реже 1 раза в неделю.

Рабочий интервал температур электролиза составляет  $55 \pm 5^\circ\text{C}$ , поэтому применяемое оборудование должно иметь соответствующее подогревательное устройство.

Для применения повышенных плотностей тока и улучшения качества покрытия необходимо перемешивание электролита. Для перемешивания может использоваться очищенный сжатый воздух.

Технологический процесс меднения цинковых сплавов включает следующие операции:

1) обезжиривание в органическом растворителе (в случае применения для шлифования и полирования нерастворимых в воде паст);

Т а б л и ц а 10. Состав пирофосфатных электролитов (г/л)  
для меднения цинковых сплавов

Компоненты электролита	Номер электролита	
	1	2
Сернистая медь пятиводная в пересчете на металл	10—16	30—35
Пирофосфорнокислый натрий десятиводный	210—290	—
Пирофосфорнокислый калий	—	470—530
Лимонная кислота	12—20	12—20
Моноэтаноламин	8—23	8—23

2) обезжиривание электрохимическое катодное в растворе следующего состава (г/л): фосфорнокислый трехзамещенный натрий (25—35); углекислый натрий (25—35); синтанол ДС-10 (0,5—1,0). Температура раствора 50—70°C; катодная плотность тока 1—5 А/дм<sup>2</sup>; время обработки 1—6 мин;

3) промывку в горячей воде;

4) промывку в холодной воде;

5) активирование в растворе серной кислоты (2—5 г/л); время обработки 20—30 с;

6) промывку в холодной воде;

7) промывку в холодной воде;

8) активирование в растворе пирофосфорнокислого калия (50—70 г/л) или пирофосфорнокислого натрия (50—70 г/л); температура раствора 18—25°C, время выдержки 10—30 с;

9) меднение в пирофосфатном электролите, состав которого приведен в табл. 10.

Следует отметить, что электролит 2, приготовленный на основе пирофосфата калия, имеет некоторые существенные преимущества по сравнению с электролитом 1. Ввиду большей растворимости пирофосфата калия, а также лучшей электропроводности растворов, приготовленных на основе пирофосфатного калия, возможно проведение электроосаждения меди при более высоких плотностях тока и получении электроосадков более высокого качества.

**Режимы осаждения.** Катодная плотность тока в перемешиваемом электролите составляет 0,5—4 А/дм<sup>2</sup> (оптимальная плотность тока 1,0—1,5 А/дм<sup>2</sup> для растворов натриевой соли и 1,0—2,0 А/дм<sup>2</sup> — для раствора калиевой соли. При этих условиях скорость осаждения равна 0,12—0,5 мкм/мин. Анодная плотность тока для пирофосфатного электролита составляет 0,25—1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Аноды обычно помещают в чехлы, изготовленные из ткани типа «хлорин» или «бельтинг». Ввиду того что пирофосфатный электролит растворяет металлическую медь в отсутствие тока, аноды из ванны при длительных перерывах в работе необходимо извлекать.

Электролит отличается достаточно высокой проводимостью, по этому для электроосаждения меди и получения необходимой катодной плотности тока достаточно напряжение 2—6 В.

Электроосаждение меди может производиться при температурах 50—60°C, оптимальная температура 55°C. Меднение при температурах ниже 50°C не рекомендуется, так как в этих условиях ограничена плотность тока, при которой получают качественные

Т а б л и ц а 11. Масса компонентов (кг)  
необходимая для приготовления 100 л электролита

Компоненты электролита	Номер электролита	
	1	2
Сернистая медь пятиводная	5,5	12,5
Пирофосфорнокислый натрий десятиводный	25,0	—
Пирофосфорнокислый калий	—	50,0
Лимонная кислота	1,6	1,6
Моноэтаноламин	1,5	1,5

покрытия. Температура выше 60°C также нежелательна, так как приводит к более быстрому образованию ортофосфатов в растворе и ухудшению прочности сцепления покрытия с основой.

Электролит может эксплуатироваться в диапазоне рН 8—9. Выход по току составляет 98—100% при плотности тока 1—2 А/дм<sup>2</sup>. При плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup> за 3 мин наносится слой меди 1 мкм. Необходимо перемешивание электролита (возможно воздушное). Рекомендуется периодическая фильтрация.

**Приготовление электролита.** Компоненты для составления ванны объемом 100 л приведены в табл. 11.

В теплой воде отдельно растворяется 5 кг пирофосфата натрия или 9,6 кг пирофосфата калия и 5,5 кг сернистой меди, или 12,5 кг сернистой меди. Затем при перемешивании раствор пирофосфата натрия (калия) добавляется к соответствующему раствору сульфата меди. Образовавшийся при этом малорастворимый пирофосфат меди отделяется и промывается несколько раз водой для удаления сульфат-ионов, после чего отделяется от промывной воды декантацией.

В отдельном сосуде растворяется 20 кг пирофосфата натрия или 40,4 кг пирофосфата калия. В полученном теплом растворе пирофосфата натрия (калия) растворяют при перемешивании полученную ранее массу пирофосфата меди, 1,6 кг лимонной кислоты и 1,5 кг моноэтанолamina. Затем раствор фильтруют и доводят до требуемого объема.

Для приготовления раствора следует использовать деминерализованную воду. Приготовленный таким образом электролит имеет рН примерно 10. Корректирование рН раствора производится раствором разбавленной (1:1) серной кислоты или гидроокисью натрия (калия). Контроль раствора необходимо осуществлять при помощи анализа. Отношение меди к пирофосфату должно быть 1:7 или 1:8. Устанавливается величина рН 8—9 (оптимальная 8,2—9,5). После контроля электролита на содержание меди и пирофосфата раствор нагревается и производится селективная проработка электролита при катодной плотности тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup>. После этого электролит готов к употреблению.

**Подготовка изделий перед покрытием.** Получение качественных медных покрытий из пирофосфатного электролита во многом зависит от тщательности подготовительных операций, особенно обезжиривания. Прежде всего для удаления абразивных, полировочных средств, а также масел и эмульсий следует предусмотреть очистку в органическом растворителе и щелочное обезжиривание. Обяза-

Таблица 12. Основные неполадки при меднении цинковых сплавов и способы их устранения

Наблюдаемые неполадки	Возможные причины	Способ устранения
Слабое сцепление покрытия с основой	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Некачественное обезжиривание</li> <li>2. Некачественное активирование</li> <li>3. Недостаточное содержание пирофосфата натрия или калия</li> <li>4. Недостаточное количество лимонной кислоты и моноэтаноламина</li> <li>5. Некачественное литье</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Проверить соблюдение технологического процесса</li> <li>2. То же</li> <li>3. Откорректировать согласно анализу</li> <li>4. Откорректировать согласно анализу</li> <li>5. Заменить детали</li> </ol>
Шероховатый осадок	Загрязнение электролита механическими примесями	Отфильтровать электролит
Пассивирование анодов	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокая плотность тока</li> <li>2. Недостаток свободного пирофосфата</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Снизить плотность тока</li> <li>2. Откорректировать согласно данным анализа</li> </ol>
Пригар на деталях	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока. Откорректировать согласно данным анализа
Осаждение медного осадка с цветами побежалости	Наличие примесей	Проработать электролит при $i_k = 0,1 \div 0,2$ А/дм <sup>2</sup> . Очистить электролит с помощью активированного угля

тельным условием нормальной эксплуатации процесса является применение электрохимического обезжиривания. Возможно использование катодного или поочередно катодного и анодного обезжиривания. Обезжиривание на аноде применяется в случае возможного загрязнения ванны электрохимического обезжиривания ионами металлов, которые могут выделиться на деталях при катодном обезжиривании. В таком случае обезжиривание на аноде должно быть заключительной операцией, продолжительность которой в 4—6 раз меньше катодной.

Травление или активирование осуществляется обычно в 0,2—0,5%-ной серной кислоте. Желательно, чтобы время активирования было минимальным, что уменьшит вероятность коррозии поверхности.

**Корректирование электролита.** Контроль раствора производится при помощи анализа. Важным является соотношение пирофосфата к меди 1:7 или 1:8. Анализ раствора проводится один раз в 1—2 недели.

Для компенсации потерь на унос или для повышения концентрации меди рекомендуется использовать свежеприготовленный осадок пирофосфата меди.

Для увеличения концентрации меди на 1 г/л нужно добавить 2,4 г/л пирофосфата меди. Для получения 2,4 пирофосфата меди следует смешивать раствор пирофосфата, содержащий или 3 г пирофосфата калия или 3,5 г пирофосфата натрия, и раствор, содержащий 4 г сернокислой меди.

Добавка 2,4 г/л пирофосфата меди повышает содержание пирофосфата на 1,4 г/л.

Требуемое дополнительное содержание ионов пирофосфата производится введением соответствующей массы пирофосфата натрия (калия). Добавка 2,6 г/л пирофосфата натрия или 2,2 г/л пирофосфата калия повышает содержание пирофосфата на 1 г/л.

Потери на унос лимонной кислоты и моноэтаноламина компенсируются введением в электролит нужной их массы.

**Неполадки при меднении, их устранение.** Неполадки, встречающиеся при меднении цинковых сплавов по технологическому процессу Лимеда МЦАМ-2, и способы их устранения приведены в табл. 12.

Необходимость гальванического покрытия алюминия медью возникает для уменьшения электрического переходного сопротивления, улучшения паяемости, сварки, притирания и для нанесения подслоя.

Для меднения алюминия и его сплавов рекомендован (ГОСТ 9.047—75) раствор следующего состава (г/л): сульфат меди пятиводный (45—55); пирофосфат натрия (десятиводный) (200—240); нитрат калия (10—20); рН раствора 7,5—8,0; температура 50—60°C; катодная плотность тока 0,3—0,8 А/дм<sup>2</sup>.

Весьма важно соблюдать рабочий интервал плотностей тока: при  $i_k < 0,3$  А/дм<sup>2</sup> наблюдается непокрытие углубленных мест, при  $i_k < 0,8$  А/дм<sup>2</sup> ухудшается сцепление и наблюдаются пузыри на покрытии.

Необходимым условием для хорошего сцепления покрытий является присутствие в электролите нитрат-иона, который снижает скорость контактного обмена и подавляет процесс выделения водорода при электроосаждении. При этом нитрат-ион, в отличие от других окислителей, не снижает активности покрываемой поверхности.

Для получения медного покрытия на алюминии и его сплавах хорошие результаты обеспечивают электролиты, указанные в табл. 5.

Осаждение меди необходимо производить немедленно после окисливания в фосфорной кислоте (см. гл. 18) и последующей промывки деталей в проточной воде.

### 7. Удаление недоброкачественных медных покрытий

Медные покрытия, так же, как и никелевые, удаляются с поверхности деталей химическим и электрохимическим способами.

**Химический способ.** Для снятия медного покрытия с углеродистой стали рекомендуется [16] цианистый раствор, содержащий (г/л): нитроароматическое соединение — 60, цианистый натрий — 120—180, едкий натр — 0,25. Температура раствора 60—65°C. В све-

жеприготовленном растворе скорость растворения составляет 70—80 мкм/ч и уменьшается по мере его эксплуатации.

Нитроароматическими соединениями являются нитробензойная и нитробензолсульфоновые кислоты, нитроанилин, нитрохлорбензол, нитрофенол и др.

Для снятия меди со стали рекомендуется также раствор, содержащий нитроароматические соединения, но не имеющий в своем составе цианидов, следующего состава (г/л): нитроароматическое соединение — 90, диэтилентриамин — 150, хлорид аммония — 50. В свежеприготовленном растворе при 80°C медь растворяется со скоростью 40 мкм/ч.

Для удаления меди со стальных деталей, цинковых сплавов, никеля можно применять следующий состав раствора (г/л): хромовый ангидрид — 480, серная кислота — 64. При температуре 20°C скорость растворения меди составляет 50 мкм/ч, а при 70°C — 300 мкм/ч.

На многих предприятиях страны для снятия меди применяют раствор (г/л), состоящий из хромового ангидрида (200—300), сернокислого аммония (50—100). Температура раствора 30—35°C, скорость растворения меди в нем 50 мкм/ч, напряжение 6 В. Состав другого раствора, следующий (г/л): хромовый ангидрид — 200—400, сернокислый аммоний — 100—150. Температура раствора 18—30°C.

**Электрохимический способ.** Для снятия меди электрохимическим способом рекомендуется несколько растворов. Для снятия меди со стали применяется раствор, состоящий из цианистого натрия (90—95 г/л) и едкого натра (15 г/л). Температура раствора 20—25°C, скорость растворения меди в нем 50 мкм/ч, напряжение 6 В. Состав другого раствора, следующий (г/л): хромовый ангидрид (200—300), сернокислый аммоний (50—100). Температура 18—30°C, плотность тока 8—10 А/дм<sup>2</sup>.

Для снятия меди и цинковых сплавов можно применить раствор следующего состава (г/л): хромовый ангидрид (150—200), серная кислота (1,5—2). Массовое соотношение  $\text{CrO}_3:\text{SO}_4=100:1$ . Температура раствора 20—25°C; анодная плотность тока 7—14 А/дм<sup>2</sup>.

## II. НИКЕЛИРОВАНИЕ

### 8. Свойства и основные области применения никелевых покрытий

Никелевые покрытия применяются в машиностроении, приборостроении, автомобильной, велосипедной, а также в ряде других отраслей промышленности. Такое широкое распространение никеля в гальванотехнике объясняется прежде всего физико-механическими свойствами данного металла.

Никель — металл серебристо-белого цвета плотностью 8,9 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления его 1452°C. Микротвердость никелевых покрытий зависит от состава электролита и режима осаждения и может колебаться от 2000 до 6000 МПа.

Покрытие выдерживает запрессовку, изгибы; при расклепке и завальцовке возможны случаи отслаивания. Допустимая рабочая температура покрытия достигает 650°C.

Никель, легко пассивируясь на воздухе, покрывается тонкой пленкой, почти не изменяющей блеска и цвета и предохраняющей его от воздействия окружающей среды. Никель стоек также к действию ряда органических кислот, минеральных солей и растворов щелочей.

Никелевые покрытия имеют весьма тонкую структуру, прекрасно полируются до зеркального блеска, что обусловило широкое их применение для декоративных целей.

Введение в электролит блескообразующих добавок позволяет получать блестящие никелевые покрытия без полировки. В мировой гальванотехнике более 80% никелевых гальванопокрытий осаждают непосредственно из ванн блестящего никелирования [1].

Обычно никелирование применяется для двух целей: защиты основного металла от коррозии и декоративной отделки поверхности. Чаще всего эти задачи совмещаются, и никелевые осадки выступают в роли защитно-декоративных покрытий.

Стандартный электродный потенциал никеля равен —0,25 В по водородной шкале. Потенциал никеля почти во всех средах положительнее потенциала железа. В гальванической паре железо—никель последний как более электроположительный металл является катодом по отношению к железу и поэтому электрохимически не может защищать железо от коррозии.

В качестве защитно-декоративного покрытия никель способен надежно защищать железо от коррозии лишь при полной беспористости покрытия.

Никелевые покрытия обычно пористы. Пористость зависит от толщины покрытия, состояния поверхности основного металла и режима электролиза.

Невидимые глазом поры ставятся очагами коррозионных поражений, если коррозионный агент проникает к основному металлу. Образуется микроэлемент, в котором железо является отрицательным электродом. Это вызывает растворение железа и коррозию на поверхности никелевого покрытия.

Получить беспористое никелевое покрытие при малой толщине слоя затруднительно вследствие кристаллической неоднородности поверхности основного металла и наличия на ней различных дефектов механической обработки: риски, поры, царапины, заболны и т. д., которые не всегда удается закрыть даже при никелировании и выравнивающими добавками. Пористость почти полностью устраняется при толщинах 25—30 мкм.

Для того чтобы уменьшить вредное влияние пористости, используют многослойные покрытия. При таком способе происходит как бы перекрытие пор нижнего слоя металла верхним в результате несовпадения пор. Благодаря этому многослойные покрытия обладают меньшей пористостью при одинаковой суммарной толщине покрытия. В гальванотехнике широко используют многослойные покрытия медь-никель. Введение медного подслоя помимо снижения пористости системы покрытия медь-никель обеспечивает и меньшую его стоимость, так как стоимость никеля выше стоимости меди.

Значительное повышение защитных свойств никелевых покрытий достигается за счет применения двух- и трехслойных никелевых покрытий, разработанных и успешно внедренных в последние годы на ряде предприятий.

Никелирование все чаще применяют взамен меднения в цианистом электролите для нанесения подслоя небольшой толщины (2—3 мкм) перед меднением стальных изделий в кислом электролите.

Так как на поверхности никеля всегда присутствует пассивная пленка сдвигающая его потенциал в сторону положительных значений, контактного вытеснения меди никелем из серноокислого электролита не происходит.

Для защиты от механического износа детали часто покрывают твердым никелем. Никелирование печатных форм в полиграфии производстве грамофонных и иных матриц повышает сопротивление механическому износу, а также значительно повышает тиражеспособность этих изделий

В последнее время в промышленности широко стали применяться композиционные электрохимические покрытия КЭП на основе никеля. В зависимости от природы вводимых порошков (оксиды, карбиды, тугоплавкие материалы, сухие смазывающие вещества, алмаз и др.) получают износостойкие, жаропрочные, самосмазывающие, алмазогоальванические покрытия. КЭП на основе никеля нашли применение в различных областях промышленного производства, объем их внедрения с каждым годом возрастает.

В приборостроении, особенно оптико-механическом, применяются черные никелевые покрытия. В состав черных осадков входит до 75% массы неметаллической фазы. Осадок представляет собой диспергированный никель в массе сульфидов никеля и гидроокиси цинка. Такие системы обладают значительной светопоглощающей способностью. Цвет покрытия от темно-серого до черного. Покрытие имеет невысокие физико-механические свойства и декоративность. Интегральный коэффициент отражения покрытия в видимой области спектра при нанесении на полированную поверхность составляет 8—10%. Коррозионная стойкость покрытия определяется подслоем, нанесенным под черный никель.

## 9. Серноокислые электролиты матового никелирования

В практике гальваностегии наибольшее распространение получили серноокислые электролиты. Большая часть современных электролитов для никелирования представляет собой разновидность электролита Уоттса. Учитывая широкую распространность этого электролита, а также то обстоятельство, что он является основой для большинства современных электролитов блестящего никелирования, рассмотрим его более подробно. Концентрация основных компонентов в электролите находится в следующих пределах (г/л)

Серноокислый никель семиводный	240—340
Хлористый никель шестиводный	30—60
Борная кислота	30—40

Все эти компоненты, как и рабочий режим, оказывают влияние на качество и физико-механические свойства получаемых гальванопокрытий [1].

**Назначение компонентов.** Серноокислый никель является основным компонентом в ванне никелирования. Данная соль применяется в основном из-за ее хорошей растворимости в воде, доступности и низкой цены. Соль содержит незакомплексованные ионы никеля и устойчивые анионы, которые не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Серноокислый никель может применяться в растворе в высоких концентрациях вследствие его большой растворимости (460 г/л при температуре 20°C 570 г/л при 50°C)

Повышенная концентрация ионов никеля увеличивает предельную плотность тока и тем самым позволяет применять более высокие рабочие плотности тока, что является основой для интенсификации процесса никелирования.

Хлористый никель является поставщиком ионов хлора в серноокислых электролитах, которые улучшают процесс растворения никелевых анодов. Ионы хлора в электролите никелирования не оказывают отрицательного влияния на катодный процесс — не ухудшают качества осадка, не уменьшают выхода по току. В то же время, будучи введенными в определенных количествах в электролит, они способствуют нормальному растворению никелевых анодов. В электролит Уоттса ионы хлора вводятся в виде хлористого никеля, а не хлористого натрия. Это упрощает химический анализ и облегчает контроль за работой ванн никелирования. Введение ионов хлора увеличивает электропроводность растворов и оказывает значительное влияние на катодный потенциал. При этом рассеивающая способность электролита повышается за счет повышения его электропроводности.

Борная кислота выполняет роль буферной добавки. Изменение кислотности раствора никелирования в значительной степени влияет на выход по току никеля и качество покрытия. С увеличением кислотности электролита выход по току резко падает. Данная зависимость тем ярче выражена, чем ниже плотность тока на катоде. Пределы используемых значений pH в электролитах никелирования колеблются между 2 и 6. Матовые электролиты никелирования работают преимущественно при pH 5,4—5,8. Чем меньше показатель pH, тем больше водорода выделяется совместно с никелем на катоде и тем больше увеличивается опасность питтингообразования. Кислотность электролита в сильной степени влияет также и на механические свойства электроосажденных никелевых покрытий. Отсюда следует, что для получения никелевых покрытий с оптимальными свойствами необходимо стабилизировать кислотность никелевого раствора. Борная кислота является наиболее широко применяемым буферизирующим агентом в ваннах никелирования, обеспечивающим постоянство кислотности раствора в процессе никелирования. Оптимальная концентрация ее 30—40 г/л. Борная кислота регулирует pH не только в общем объеме, но (что особенно важно) и в прикатодном слое электролита, в котором при электролизе происходит подщелачивание. Влияние борной кислоты не ограничивается буферным действием. Существует мнение, что борная кислота с никелевыми солями образует сложные комплексы. Это уменьшает активность никеля в прикатодной зоне, способствуя образованию более высокодисперсных солей гидрата окиси никеля [7].

Серноокислый натрий, подобно хлористому никелю, способствует увеличению электропроводности и повышению катодной поляризации, так как накапливающиеся в двойном слое ионы натрия препятствуют разряду ионов никеля [7]. При этом несколько возрастает рассеивающая способность электролита. Осадок становится более мелкокристаллическим. В электролитах для получения блестящих покрытий введение серноокислого натрия нежелательно. В качестве проводящей добавки может быть использован также серноокислый магний, который частично (до 2%) включается в катодный осадок, делая его более мягким и эластичным. Содержание серноокислого натрия, вводимого в электролит, достигает 100 г/л.

Хлористый натрий вводится в электролит никелирования для активации анодов взамен хлористого никеля. В ряде случаев вместо

хлористого натрия вводится в электролит хлористый калий. Содержание хлористого натрия в электролите 15—20 г/л.

Фтористый натрий так же, как и хлористый, вводится для активации анодов. Преимущество фторидов перед хлоридами заключается в том, что они предупреждают образование шлама (основных солей железа и никеля); раствор остается чистым, если железо попадает в электролит (вследствие анодного растворения или загрязнения солей).

Активирующее действие фторидов на аноды, однако, слабее. Обычно концентрация фторида натрия или калия в электролите составляет 5—7 г/л. Часто в электролит вводят как хлориды, так и фториды калия или натрия.

Сернистый натрий, хлористые и фтористые соли натрия и калия, как правило, вводят в электролиты, не содержащие в своем составе хлористый никель.

Антипиттинговые добавки вводят в электролит для предотвращения питтинга. Никелевые покрытия подвержены этому дефекту, возникновение которого связано с задержкой водородных пузырьков на поверхности осаждаемого никеля. Возникновение питтинга может быть вызвано повышением кислотности электролита. В большинстве случаев питтинг возникает вследствие загрязнения электролита органическими примесями, вносимыми технической водой, покрываемыми деталями (остатки полировальной пасты, абразивов с клеем, очесов, матерчатых кругов и т. д.), оседающей из воздуха пылью.

Органические примеси, наряду с питтингом, вызывают хрупкость, потемнение и отслаивание осадков.

Для предотвращения питтинга в электролит вводят поверхностно-активные вещества — антипиттинговые добавки, способствующие отрыву пузырьков водорода от металла. К таким веществам относятся жидкость «Прогресс», лаурилсульфат натрия, сульфид-8 в концентрации от 0,005 до 0,1 г/л. При этом достигается снижение поверхностного натяжения электролита до значений 0,03—0,04 Н/м. В результате применения добавок более высоких концентраций появляется хрупкость осадков, увеличивается пенообразование. Качение катодной штанги, особенно при обеспечении ее встряхивания (30—60 раз в минуту), барботаж сжатым воздухом способствуют уменьшению питтинга покрытия. В электролитах, не содержащих блескообразующих добавок, для защиты никелевых покрытий от питтинга применяют 3%-ный раствор перекиси водорода для окисления органических загрязнений.

В сернистых электролитах никелевые аноды легко пассивируются, что приводит к резкому снижению анодного выхода никеля по току и соответственно уменьшению концентрации металла в электролите и быстрому его подкислению. Выше указывалось, что для предотвращения пассивации анодов вводят хлориды или фториды. Очень важную роль играет природа и сорт анодов. Их растворение во время анодного процесса происходит почти всегда неравномерно, вследствие чего образуются механические примеси нерастворившегося никеля, так называемый анодный шлам, который обуславливает в дальнейшем шероховатость получаемых покрытий никеля.

Устранение этого явления достигается при легировании никелевых анодов серой с массовым содержанием в пределах 0,002—0,01%. Депассивирующее действие серы сохраняется при наличии в никелевых анодах углерода или кислорода в концентрации, необходимой для получения плотного слитка (0,1—0,3%). Эти непассивирующиеся аноды изготавливаются путем литья или вальцовки.

ГОСТ 2132—75 предусматривается выпуск горячекатанных анодов марок НПА-1 и НПА-2 и непассивирующихся анодов марки НПА-Н, а также изготовление анодов овального сечения длиной 400—1200 мм при размерах большой и малой осей овалов 80 и 35 мм и прямоугольных толщиной 4—12 мм, шириной от 100 до 600 мм при длине 500—2000 мм. Непассивирующиеся прямоугольные аноды толщиной менее 10 мм не выпускаются.

Удобство в работе и снижение стоимости анодов достигается при использовании анодов в виде кусков размером 25×25×10 мм, помещаемых в титановые корзинки. Аноды выпускаются по ТУ 48-3-40—76. Во избежание загрязнения электролита анодным шламом никелевые аноды заключают в чехлы из ткани «хлорин», полипропиленовой (ТУ 17-40-29—70) или «бельтинг», которые предварительно обрабатываются 2—10%-ным раствором НСl.

Процесс никелирования весьма чувствителен к неорганическим и органическим примесям. Присутствующие в ваннах никелирования примеси могут в значительной степени изменить внешний вид, коррозионную стойкость и механические свойства получаемых гальваноосадков никеля. Из неорганических вредных примесей необходимо отметить железо, цинк, медь, свинец, хром (трех- и шестивалентный), алюминий. Электролиты блестящего никелирования более чувствительны к примесям, чем электролиты без блескообразующих добавок.

В гл. 12 описывается конкретное влияние вредных примесей на качество осаждаемых покрытий [1] и указывается их допустимая максимальная концентрация.

В настоящее время электролиты для получения матовых никелевых покрытий имеют ограниченное применение, так как значительно уступают электролитам с блескообразующими добавками как по производительности (допустимой максимальной скорости осаждения), так и по свойствам покрытий (твердости, блеску и др.).

Матовые никелевые покрытия преимущественно применяют для нанесения подслоя небольшой толщины перед меднением стальных изделий в кислом электролите, а также для нанесения барьерного слоя на изделия из медных сплавов перед осаждением олова или сплавов на его основе (олово—висмут, олово—свинец и т. д.).

Ниже (табл. 13) приведен состав и режим работы для некоторых наиболее широко применяемых электролитов сернистого никелирования.

При никелировании так же, как и при меднении, применяется значительное количество химических веществ, обращение с которыми требует знания правил техники безопасности.

К работе допускаются только лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности. Рабочие должны иметь спецодежду и индивидуальные средства защиты. Для предотвращения превышения на рабочем месте предельно допустимых концентраций веществ, используемых при никелировании и подготовке поверхности, ванны должны быть оборудованы вытяжной вентиляцией в соответствии с установленными нормами.

**Влияние состава электролита и режимов осаждения на свойства покрытий.** Структура и свойства осадков никеля в значительной степени зависят от состава применяемых электролитов, а также от режимов осаждения, что широко используется на практике при получении деталей с определенными физико-механическими свойствами покрытий.



Таблица 13. Состав электролитов никелирования и режим осаждения

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита		
	1	2	3
<i>Компоненты, г/л</i>			
Сернистый никель семиводный	300—330	140—200	140—200
Хлористый никель шестиводный	45—60	30—40	—
Сернистый натрий	—	60—80	60—80
Борная кислота	30—40	25—40	25—40
Хлористый натрий	—	—	15—20
Сернистый магний	—	—	25—50
<i>Режим осаждения</i>			
Температура, °С	45—60	20—55	20—55
pH	2,5—4,5	5,2—5,8	5,2—5,8
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2,5—10,0	0,5—2,0	0,5—2,0
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,3—5,0	0,3—1,0	0,3—1,0
Скорость осаждения, мкм/мин	0,5—2,0	0,1—0,4	0,1—0,4

Изучением влияния режимов осаждения и состава электролита на свойства никелевых покрытий занимался ряд исследователей. Анализ имеющихся данных, проведенный П. М. Вячеславовым и Г. А. Волянюк [3], показал, что свойства электроосажденного никеля изменяются в широких пределах.

Твердость осадков никеля в значительной степени определяется составом электролита и режимом осаждения. Осадки никеля, получаемые из сернистого электролита, могут иметь микротвердость от 1400 до 6000 МПа. Микротвердость увеличивается с повышением концентрации хлорида никеля и уменьшается с повышением концентрации борной кислоты и температуры электролита. С повышением pH электролита микротвердость изменяется по кривой с минимумом, соответствующим pH 2. При изменении pH от 2,0 до 4,5 микротвердость осадков повышается, что объясняется измельчением зерна и включением в осадок основных солей никеля. Повышение микротвердости с увеличением кислотности (pH < 2) пока не нашло достаточно полного объяснения. Возможно это связано с интенсивным выделением водорода, который затрудняет нормальный рост кристаллов.

С повышением плотности тока микротвердость осадков сначала уменьшается, а затем увеличивается. Осадки с наименьшей твердостью получены при плотности тока, равной 1,5—3,0 А/дм<sup>2</sup> из электролита, содержащего хлористый аммоний. Микротвердость покрытий из электролита Уоттса при pH 1,5—4,5 составляет 1400—1600 МПа.

Блескообразующие и выравнивающие добавки, вводимые в электролит, значительно влияют на изменение микротвердости покрытий, существенно увеличивая ее значение. Так, например, введение 0,2 г/л бутиндиола, 1 г/л кумарина, 1 г/л нафталиндисульфокислоты, 3 г/л сахарина повышает микротвердость сернистого электролита соответственно от 2200 МПа до 4600, 5740, 3800, 5800 МПа.

В сульфаминовом электролите твердость также зависит от условий электроосаждения и состава электролита. При небольших значениях pH в электролите образуются осадки с крупнозернистой столбчатой структурой, имеющие микротвердость 1400—1800 МПа.

При увеличении pH выше 5 получают мелкозернистые осадки со слоистой структурой, микротвердость которых возрастает до 4000 МПа.

С увеличением температуры электролита твердость осадков снижается, а затем принимает почти постоянную величину.

Влияние плотности тока на твердость неоднозначно, что не позволяет оценить роль этого фактора при необходимости получения твердых покрытий.

Так же, как в сернистом электролите, твердость осадков, полученных из сульфаминовом электролите, увеличивается с введением в электролит органических добавок. Так, например, при введении в электролит сахарина, бензолсульфида (2 г/л) и пропаргилового спирта (0,1 г/л) микротвердость покрытия повышается до 5000 МПа.

Предел прочности никелевого покрытия может также изменяться в широких пределах от 350 до 1400 МПа. Из электролита Уоттса при pH от 1,5 до 4,5 осадки имеют предел прочности 359 МПа. При малой концентрации сернистого никеля (46 г/л) предел прочности не зависит от плотности тока при низких ее значениях. С увеличением плотности тока от 2 до 3 А/дм<sup>2</sup> наблюдается резкое падение прочности, обусловленное предельным током выделения никеля. При более высоких концентрациях сернистого никеля прочность в зависимости от плотности тока проходит через минимум.

С повышением температуры электролита при плотности тока более 2 А/дм<sup>2</sup> прочность осадков снижается.

Вводимые органические добавки оказывают большое влияние на механическую прочность осадков, причем их воздействие в зависимости от химического состава различно. Если сахарин, 2,6—2,7-дисульфанафталиновая кислота, тиомочевина значительно измельчают структуру осадков и способствуют повышению предела прочности, то добавки кумарина и фталимида незначительно повышают предел прочности, а добавка бутиндиола даже несколько снижает предел прочности. Тиомочевина при концентрации до 0,5 мл/л повышает, а при больших концентрациях понижает предел прочности осадков никеля.

Прочностные свойства осадков, полученных из сульфаминовом кислотных электролитов, зависят от плотности тока, температуры и pH электролита. С увеличением плотности тока уменьшается предел прочности. Повышение температуры электролита от 40 до 50°C увеличивает прочность осадков, при более высокой температуре (60°C) прочность уменьшается. С изменением pH электролита от 3,5 до 4,5 наблюдается заметное увеличение предела прочности при 40°C и незначительное — при 50—60°C.

Относительное удлинение никелевых покрытий может колебаться в пределах от 1,5 до 35%. Относительное удлинение осадков, полученных из электролита Уоттса, составляет 30%. С повышением температуры относительное удлинение покрытий, полученных в сернистом электролите, увеличивается. Кислотность не оказывает существенного влияния на относительное удлинение осадков.

Относительное удлинение осадков, полученных из сульфаминовом кислотных электролитов, в такой же степени зависит от параметров осаждения, как и в сернистых электролитах. Можно отметить почти прямолинейную зависимость относительного удлинения от плотности тока, при  $i_k = 15$  А/дм<sup>2</sup> оно достигает 25%.

Термическая обработка осадков никеля существенно изменяет физико-механические свойства. В табл. 14 приведены результаты

Таблица 14. Влияние термической обработки на механические свойства осадков никеля

Характеристика осадков никеля	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Микротвердость, МПа
Свежеосажденный	750	1,0	2800
После термообработки при 400°C в течение 2 ч	480	2,5	2340
После термообработки при 700°C в течение 0,5 ч	360	5,7	1270

испытаний осадков никеля, полученных из серноокислого электролита [3].

Полученные результаты показывают, что прочность образцов и их микротвердость после термообработки снижаются, а относительное удлинение увеличивается.

Низкотемпературная вакуумная обработка при 200°C также снижает предел прочности и микротвердость осадков, увеличивая их относительное удлинение. Снижение прочности, видимо, обусловлено частичным удалением водорода и процессами рекристаллизации, происходящими в тонких пленках при более низких температурах.

Подробно изучались механические свойства осадков никеля при высоких и низких температурах. Полученные данные показали, что с повышением температуры испытаний прочность осадков никеля уменьшается. Изменение температуры от 0 до -240°C повышает пределы прочности, текучести, а также относительное удлинение осадков никеля. Это обстоятельство обеспечивает возможность применения осадков никеля в криогенной технике.

Одной из наиболее важных физико-механических характеристик электролитических осадков никеля являются их внутренние напряжения. Наличие в никелевых покрытиях высоких внутренних напряжений приводит к растрескиванию осадка, его отслаиванию от основы, а следовательно, к ухудшению его антикоррозионных и декоративных свойств.

Для никелевых покрытий характерны как растягивающие, так и сжимающие напряжения. Знак напряжения в значительной степени зависит от выравнивающих и блескообразующих добавок, применяемых при осаждении.

Внутренние напряжения в осадках никеля, полученных из серноокислых электролитов, изменяются с увеличением толщины покрытий. В начале осаждения внутренние напряжения имеют более высокие значения, но по мере роста толщины осадка они уменьшаются до некоторого определенного значения. Для покрытий, полученных из серноокислых электролитов, при достижении толщины 20—30 мкм они уже практически не меняются. В электролите Уоттса с увеличением толщины осадка от 10 до 30 мкм внутренние напряжения уменьшаются от 240 до 130 МПа.

Рассмотрим зависимость внутренних напряжений от состава серноокислого электролита и режимов осаждения. С повышением концентрации серноокислого никеля (семиводного) в электролите от 22 до 66 г/л внутренние напряжения в осадках возрастают, а затем уже не зависят от концентрации. Наличие борной кислоты в пределе

концентраций от 3 до 30 г/л практически не влияет на внутренние напряжения осадков. Значительное влияние на внутренние напряжения осадков никеля оказывает присутствие в электролите ионов хлора. С повышением концентрации хлористого натрия в электролите внутренние напряжения в осадках линейно возрастают.

По данным ряда авторов, внутренние напряжения в никелевых осадках зависят от pH электролита, причем при значении pH 5 они резко увеличиваются. Увеличение внутренних напряжений при этих значениях pH объясняется образованием в прикатодном слое гидроокиси никеля, которая включается в осадок. По этой причине электролиты с pH выше 5 совершенно непригодны для наращивания толстых осадков никеля, так как они имеют очень высокие внутренние напряжения.

В серноокислых электролитах никелирования внутренние напряжения в осадках не зависят от плотности тока, если значения pH поддерживать постоянными. Практически внутренние напряжения в осадках растут с повышением катодной плотности тока, так как при этом обычно наблюдается увеличение pH электролита.

С повышением температуры электролита внутренние напряжения в осадках возрастают, если при этом появляются коллоидные образования в результате гидролиза соли никеля, что зависит от pH. В противном случае с ростом температуры внутренние напряжения несколько снижаются.

Значение внутренних напряжений в осадках в сильной степени зависит от степени очистки электролита. В электролитах, не подвергнутых предварительной очистке, осаждаются покрытия со значительно большими внутренними напряжениями. Проведение регулярной очистки электролита обеспечивает получение покрытий с низкими внутренними напряжениями, присущими выбранному электролиту и режиму осаждения.

Применение органических добавок, вводимых в электролиты никелирования с целью получения блестящих покрытий, приводит к значительному их росту. Многие добавки в зависимости от их концентрации способны изменять характер возникающих напряжений. Значения внутренних напряжений в осадках, полученных из серноокислого электролита, в который вводится сахарин, приведены ниже.

Концентрация сахарина в электролите, г/л	0	0,2	0,5	1,0
Внутренние напряжения, МПа	+160	-29	-41	-40

Выяснение влияния органических соединений на внутренние напряжения часто бывает затруднено тем обстоятельством, что действие их меняется в процессе электроосаждения из-за уменьшения концентрации за счет включения их в осадок, восстановления на катоде или окисления на аноде, причем продукты реакций восстановления или окисления могут оказывать совершенно противоположное действие на качество осадка.

В связи с тем, что применяемые органические соединения различно влияют на внутренние напряжения в осадках (как по величине, так и по знаку), при одновременном введении в электролит двух-трех добавок можно получать осадки с незначительными внутренними напряжениями.

Внутренние напряжения осадков из сульфаминовокислых электролитов зависят от ряда факторов и в первую очередь от чистоты

используемых электродов. Из электродов, приготовленных даже из солей квалификации «чистые», осаждаются покрытия с высокими внутренними напряжениями из-за наличия в солях примесей. После очистки электролита путем окисления органических веществ перманганатом калия и перекисью водорода с последующей фильтрацией и проработкой при плотности тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup> внутренние напряжения в осадках значительно уменьшаются.

Так же, как и в серноокислых электролитах, с увеличением толщины осадка внутренние напряжения уменьшаются и становятся постоянными при толщине 20—25 мкм. С повышением катодной плотности тока внутренние напряжения увеличиваются.

Изменение внутренних напряжений с увеличением pH электролита так же, как и для осадков, полученных из серноокислых электролитов, происходит по кривой с минимумом, который в зависимости от состава электролита лежит в пределах pH 3,3—4,5.

С повышением температуры внутренние напряжения уменьшаются. При температуре 60°C отмечаются незначительные внутренние напряжения, что объясняется укрупнением кристаллов осадка при повышенных температурах.

С увеличением концентрации сульфаминовокислого никеля от 100 до 800 г/л наблюдается тенденция к уменьшению внутренних напряжений растяжения до нулевых значений с последующим переходом их в напряжения сжатия; причем резкое изменение внутренних напряжений наблюдается в интервале концентраций 350—650 г/л.

Присутствие всех галогенов в электролите увеличивает внутренние напряжения, наибольшее влияние при этом оказывают ионы фтора. Увеличение внутренних напряжений происходит также вследствие добавки ионов некоторых металлов: хрома, магния, кобальта, железа, олова и цинка. В еще большей степени на величину внутренних напряжений осадков оказывают влияние добавки некоторых органических веществ. Очень небольшие добавки сахараина (до 0,25 г/л) сильно понижают внутренние напряжения, переводя их из растягивающих в сжимающие. При введении в электролит пропаргилового спирта внутренние напряжения резко повышаются, в то же время добавки бензолсульфида и сахараина снижают внутренние напряжения растяжения до нуля и при определенной концентрации переводят их в напряжения сжатия.

Учитывая взаимозависимость температуры электролита и плотности тока, а также их влияние на значение внутренних напряжений осадков, можно получать покрытия с минимальными внутренними напряжениями, варьируя этими параметрами.

Соотношение между температурой и катодной плотностью тока в сульфаминовокислом электролите, при котором получают осадки с минимальными внутренними напряжениями, приведено ниже.

Температура, °C	35	40	45	50	55	60	65	70
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,1	2,7	4,3	8,1	13,5	17,8	21,6	32
Скорость осаждения, мкм/ч	21	31	50	94	156	206	250	375

Физико-механические свойства покрытий из электролита блестящего никелирования, содержащего бутиндиол, сахараин и фталимид (см. гл. 12), приведены в табл. 15

Таблица 15. Физико-механические свойства электролита, содержащего бутиндиол, сахараин и фталимид

Температура электролита, °C	Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость, МПа	Внутреннее напряжение, МПа
55	5	5520	20
	8	5750	21
	10	5900	22

**Неполадки при матовом никелировании и их устранение.** Основные неполадки, встречающиеся при эксплуатации, приведены в табл. 16 [7].

Методы удаления примесей и корректировки электролитов аналогичны применяемым для электролитов, содержащих блескообразующие добавки, и приведены в гл. 12.

## 10. Сульфаминовые электролиты никелирования

Все более широкое распространение в различных областях промышленности получает процесс никелирования из сульфаминовых электролитов. Это в основном обуславливается отличными качествами получаемых гальваноосадков никеля. Электроосадки никеля обладают незначительными внутренними напряжениями, которые можно варьировать до напряжений сжатия до напряжений растяжения, изменяя условия электролиза. Изменяя параметры осаждения, можно регулировать и твердость осадка. Кроме того, осадки не снижают устойчивости прочности основного металла и свободны от искажения. Пластичность осадков гораздо выше, чем осадков, полученных из сульфатных электролитов.

Сульфаминовый электролит никелирования является высокопроизводительным раствором, позволяющим применять высокие рабочие плотности тока (5—12 А/дм<sup>2</sup>); скорость осаждения при 10—12 А/дм<sup>2</sup> составляет 1,3—1,6 мкм/мин.

Все эти преимущества обуславливают особую пригодность процесса никелирования из сульфаминового электролита для специальных целей: нанесения толстых осадков никеля на немагнитные по проводящему слою или на металлы по разделительному; осаждения специальных (например, магнитных) сплавов; никелирования титана и его сплавов, кобальта, инвара и других металлов; покрытие стереотипных и электротипных клише.

Внутренние напряжения в осадках никеля, полученных из сульфаминовых электролитов, значительно ниже, чем в осадках из серноокислых электролитов. Они возрастают с увеличением плотности тока и pH электролита и снижаются при повышении температуры. Введение в электролит сахараина позволяет получать осадки никеля практически без внутренних напряжений, переводя их из растягивающих в сжимающие. Для устранения питтинга в электролит вводят лаурилсульфат натрия.

Наиболее распространен сульфаминовый электролит следующего состава (г/л):

Т а б л и ц а 16. Неполадки при нанесении матового никеля и способы их устранения

Наблюдаемые неполадки	Возможные причины неполадок	Способы их устранения
Хрупкость, растрескивание осадка, отслаивание осадка	1. Наличие примесей железа в электролите 2. Наличие органических примесей 3. Низкая температура электролита, отклонение pH от заданного значения	1. Проанализировать электролит, удалить железо 2. Удалить органические примеси 3. Довести температуру до рабочей и pH до заданного значения
Шероховатый осадок	Наличие в электролите взвешенных частиц	Отфильтровать электролит, увеличить интенсивность фильтрации
Шероховатый осадок, «пригорание» осадка на выступающих участках	1. Высокая плотность тока 2. Повышенное значение pH	1. Понизить плотность тока 2. Довести pH до заданного значения. Проверить расположение деталей на приспособлении
Питтинг	Наличие органических соединений, железа	Удалить органические примеси, железо. Ввести антипиттинговую добавку
Хрупкие осадки, пятнистые с полосами	Наличие свинца в электролите	Проанализировать электролит, удалить свинец
Темно-серые полосатые черные осадки	Наличие свинца, меди или цинка в электролите	Проверить электролит, удалить примеси
Хрупкий, отслаивающийся осадок. Блеск на отдельных местах	Наличие примесей органических соединений	Удалить примеси органических соединений
Расслоение никелевого покрытия	Перерыв тока из-за плохого контакта приспособления со штангой или детали с приспособлением	Проверить надежность контактов
Никель не осаждается, газы выделяются нет	Отсутствие контакта, неправильное включение ванны	Проверить надежность контакта и правильность включения ванны
Никель не осаждается, обильное газовыделение	Низкое значение pH электролита и температуры	Довести pH и температуру до заданного значения
Дендриты, иногда покрытые зеленым гидратом окиси никеля	Неправильное расположение деталей, высокая местная плотность тока на отдельных выступающих участках детали	Улучшить конструкцию приспособления, правильно расположить детали
Пассивирование анодов, заметное газовыделение на анодах	1. Высокая анодная плотность тока 2. Недостаток в электролите ионов хлора	1. Увеличить поверхность анодов 2. Ввести в электролит дополнительно хлориды. Аноды програвировать в 5 %-ной соляной кислоте и зачистить металлическими шетками
Покрытие имеет желтый оттенок	Повышенное значение pH электролита	Проанализировать и подкислить электролит до заданного значения pH
Серый оттенок покрытия. Аноды покрыты розовым налетом	Наличие в электролите меди	Удалить медь

Сульфаминовокислый никель четырехводный . . . . .	300—400
Хлористый никель шестиводный . . . . .	12—15
Борная кислота . . . . .	25—40
Лаурилсульфат натрия . . . . .	0,01—1,0
pH . . . . .	3,6—4,2

Температура электролита 50—60°C, катодная плотность тока 5—12 А/дм<sup>2</sup>. Электролит рекомендуется перемешивать очищенным от масла сжатым воздухом, интенсивность перемешивания 0,2 м<sup>3</sup>/мин на 1 м длины катодной штанги.

В Институте химии и химической технологии АН ЛитССР разработан сульфаминовый электролит блестящего никелирования. Данный электролит стабилен в работе, прост в корректировке, обладает высокой электропроводностью, рассеивающей и выравнивающей способностью. Получаемые из него гальваносажки никеля отличаются высоким блеском, небольшими внутренними напряжениями и значительной твердостью.

Блескообразующими добавками в электролите являются пропаргиловый спирт (0,05—0,15 г/л) и бензолсульфамид — насыщенный раствор (примерно 0,8 г на 1 л электролита). Внедрение электролита задерживается из-за отсутствия выпуска промышленностью пропаргилового спирта.

**Назначение компонентов.** Основной компонент раствора — сульфаминовокислый никель. Хлористый никель способствует растворению анодов, борная кислота стабилизирует pH электролита. Аноды используются так же, как и в сернокислотных электролитах и изготавливаются из никеля марок НПА-1, НПА-2, НПАН. Они помещаются в чехлы из пропиленовой или хлориновой ткани. Анодная плотность тока при этом 2—5 А/дм<sup>2</sup>.

**Влияние параметров процесса на свойства покрытий.** Для более высокой интенсивности процесса температуру следует поддерживать в пределах 50—55°C. Понижение температуры может явиться причиной появления питтинга, при более высокой температуре блеск получаемых осадков снижается; кроме того, может происходить реакция гидролиза сульфамата никеля.

Оптимальное значение pH электролита равно 3,6—4,2. Чрезмерно низкая величина pH значительно снижает выход никеля по току. Высокое pH электролита способствует возникновению шероховатости осадков.

Энергичное перемешивание электролита очищенным воздухом — важное условие для получения качественных никелевых покрытий и интенсификации процесса. При недостаточном перемешивании является питтинг.

Рекомендуемый удельный объемный расход воздуха на 1 м длины катодной штанги составляет 0,1—0,2 м<sup>3</sup>/мин. Перемешивание электролита должно осуществляться строго под деталями, смонтированными жестко на приспособлении.

Непрерывное фильтрование электролита во время электролиза способствует стабильной его работе. Во время фильтрации из раствора удаляется пыль, грязь, анодный шлам, гидроокисные соединения железа и никеля и др. При небольшом объеме производства можно проводить фильтрацию ванны не реже одного раза в неделю.

Для стабильной работы электролита необходимо проводить тщательную промывку деталей после предыдущих операций.

**Приготовление электролита.** Приготовление сульфаминового электролита можно проводить на основе товарного сульфаминово-

кислого никеля. Однако необходимо отметить, что он довольно трудно растворяется в воде.

Наилучшие результаты наблюдаются при использовании для приготовления электролита жидкого сульфаминовокислого никеля — электролита, выпускаемого в виде 50%-ного водного раствора сульфаминовокислого никеля по ТУ 6-09-4032—75.

Электролит готовится следующим образом. Расчетное количество 50%-ного раствора сульфаминовокислого никеля — электролита залить в емкость. Растворить хлористый никель в теплой дистиллированной воде (50—60°C) отдельно и влить в емкость для приготовления раствора. Затем растворить в горячей дистиллированной воде борную кислоту и также влить в емкость для приготовления раствора.

Раствор в емкости для приготовления электролита довести до нужного объема дистиллированной водой и тщательно перемешать.

После приготовления электролита необходимо провести химическую и электрохимическую его очистку с целью получения низких внутренних напряжений осадков никеля.

Для повышения pH электролита до 5 добавляется при интенсивном перемешивании свежесоаженный углекислый никель, затем раствор нагревается до 50°C. При интенсивном перемешивании вводится концентрированный раствор перманганата калия до появления устойчивого фиолетового цвета (вводится не более 0,1—0,2 г/л) и выдерживается раствор в течение 3—4 ч. Если через 4 ч цвет электролита сохранил фиолетовый оттенок, необходимо ввести 0,1—0,5 мл/л 30%-ного раствора перекиси водорода.

Затем довести pH электролита сульфаминовой кислотой до pH 2—3 и ввести активированный уголь в электролит в хлориновых мешках из расчета 3—4 г/л.

Электролит выдерживается при температуре 50—60°C 3—4 ч при периодическом его перемешивании, затем отстаивается 18—24 ч. Заключительной операцией обработки является фильтрация электролита через фильтр из материала, практически не подвергающегося выщелачиванию, например из кирзы.

Необходимо отметить, что при применении чистых исходных реагентов и отсутствии высоких требований к внутренним напряжениям осадка начальную химическую очистку можно и не проводить.

После химической очистки для удаления ионов тяжелых металлов (Cu, Zn, Fe) рекомендуется проработать электролит при энергичном перемешивании и плотности катодного тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup> в течение 24 ч.

При эксплуатации электролита он постепенно загрязняется посторонними ионами, поэтому следует проводить периодическую селективную очистку электролита в нерабочее время ванны. Качество очистки электролита проверяется по величине внутренних напряжений и внешнему виду в ячейке Хулла.

## 11. Добавки, применяемые в электролитах никелирования для получения декоративных покрытий

Одно из основных назначений никелевого покрытия — использование его в качестве декоративного. Для этого покрытие должно иметь зеркально-блестящую поверхность. Никелевые покрытия, осаждаемые из обычных электролитов, получаются матовыми и для при-

дании им блеска необходимо полирование. Процесс механического полирования — весьма дорогая и трудоемкая операция, требующая высокой квалификации рабочих; становится невозможным осуществление процесса нанесения многослойных покрытий (медь-никель-хром) в автоматических линиях. Кроме того, при полировании никелевых покрытий безвозвратно теряется слой никеля минимумом толщиной 3—5 мкм. Так как при этом уменьшается толщина покрытия, а следовательно, понижаются его защитные свойства, при расчете времени осаждения металла заранее принимают повышенную толщину слоя по сравнению с требуемой, учитывая потери в процессе полировки. Часто, особенно при полировке рельефных деталей, на выступающих местах происходит обнажение поверхности основного металла («прогляндовка»), что приводит к ухудшению как декоративных, так и защитных свойств покрытий.

Эти недостатки устраняются получением блестящих гальванопокрытий непосредственно из ванны. Блеск никелевых гальванопокрытий при этом достигается под воздействием различных добавок в электролит как неорганического, так и органического происхождения, называемых блескообразователями. Главными преимуществами процесса получения блестящих покрытий по сравнению с обычными являются экономия никеля, устранение трудоемкой, ручной и вредной механической операции — полирования и связанными с ней лишними расходами на материалы (круги, полировочные пасты и др.), снижение расхода электроэнергии и, наконец, возможность ведения непрерывного технологического процесса при нанесении многослойных покрытий.

**Блескообразующие добавки.** Блескообразователи, принадлежащие к различным видам органических соединений, могут быть отнесены к двум классам, существенно отличающимся по своему химическому составу и по их влиянию на течение процесса: слабым и сильным блескообразующим добавкам.

Блескообразователи 1-го класса (слабые) позволяют получать блестящие покрытия на полированной поверхности, но сами они не могут обеспечить сильного блеска. Соединения этого класса можно вводить в электролит в сравнительно больших концентрациях, так как они, как правило, не внедряются в осадок и почти не влияют на его механические свойства (твердость, пластичность, прочность сцепления его с основой) даже при больших концентрациях в электролите. Эти блескообразователи мало влияют на катодную поляризацию, не обладают выравнивающими свойствами. Блескообразователи 1-го класса состоят из соединений, в состав которых входит группа  $=C-SO_2$  (сульфоновые кислоты, бензол, *p*-толуолсульфоновые кислоты и др.).

Блескообразователи 2-го класса обуславливают получение блестящих покрытий как на полированной, так и на матовой основе; вызывают значительное повышение катодной поляризации и вводятся в электролит в небольшом количестве. Эти блескообразователи внедряются в осадок, значительно увеличивают внутренние напряжения и хрупкость осадков. К числу блескообразователей 2-го класса относятся соединения с группами  $-C\equiv C$  (бутинол), с группами  $=C=N$  (азиновые и тиазиновые красители, тиомочевина и ее производные).

Только при добавлении в электролит одновременно блескообразователей 1-го и 2-го классов получают эластичные зеркально-блестящие никелевые осадки с минимальными внутренними напряжениями. Блескообразователи 1-го класса значительно расширяют

интервал допустимых плотностей тока, пределы оптимальных концентраций блескообразователей 2-го класса и снижают чувствительность электролита к загрязнениям.

Следует отметить, что деление добавок на два класса является условным и не вполне точным; ряд соединений по характеру своего действия на качество осадков занимает промежуточное положение.

Несмотря на большое количество технических рекомендаций по электролитическому получению блестящих осадков металлов нет единого мнения о причинах образования блеска и факторах, определяющих блеск электролитических осадков.

Существующие мнения о механизме действия добавок, способствующих образованию блеска, в основном сводятся к тому, что блескообразующие добавки за счет физической или химической адсорбции на выступающих вершинах и ребрах кристаллов осадка тормозят их рост. Блескообразующие добавки тормозят выделение металла на активных центрах, где они адсорбировались, способствуя осаждению его на соседних, менее активных, центрах растущего осадка. По мере роста кристаллов осадка происходит адсорбция блескообразующих добавок и торможение роста уже на этих кристаллах и далее повторяется вновь. При этом происходит субмикровыравнивание (т. е. выравнивание неровностей поверхности, размеры которых не превышают 1 мкм), что приводит к появлению блеска. Помимо адсорбции поверхностно-активных добавок, непосредственно вводимых в электролит, определенное влияние на блеск осадков оказывают продукты разложения сульфосоединений (и других) на катоде. При этом может происходить и дополнительное включение продуктов разложения блескообразующих добавок в осадок, и адсорбция вновь образовавшихся соединений на поверхности катода, и десорбция продуктов разложения блескообразующих добавок. В зависимости от вида функциональных групп причиной блеска осаждаемых покрытий является тот или иной из перечисленных факторов, либо одновременно несколько факторов.

**Выравнивающие добавки.** За последние годы большое распространение нашли органические добавки, способствующие выравниванию микрорельефа покрываемой поверхности и получившие название выравнивающих добавок.

Современные электролиты блестящего никелирования обладают свойствами выравнивания микропрофиля покрываемого металла, что приводит к уменьшению шероховатости поверхности и позволяет сократить число операций при ее шлифовании и полировании. Помимо того, в таких электролитах можно получать почти беспористые покрытия при меньших толщинах. Эти свойства электролитам в основном придают обавки 2-го класса, в присутствии которых на микровыступах поверхности основы осаждается меньше металла, чем в микроуглублениях.

Различают геометрическое и истинное выравнивание микропрофиля покрываемого металла. Геометрическое выравнивание происходит при электроосаждении металлов из электролитов, не содержащих специальных добавок.

Истинным выравниванием называется сглаживание шероховатостей покрываемой поверхности, когда металл в микровпадинах осаждается значительно быстрее, чем на микровыступах. Обычно такое сглаживание происходит под действием специальных выравнивающих добавок или некоторых блескообразователей.

Геометрическое выравнивание (рис. 1, а) основано на том, при хорошем микрорассеивании электролита на дне микроканавки, стенки

которой образуют угол  $\alpha$ , встречаются слои покрытий, растущие по направлению, перпендикулярному этим стенкам. По мере осаждения противоположные стороны углублений сближаются. Вследствие этого толщина слоя осадков на дне канавки возрастает быстрее, чем на

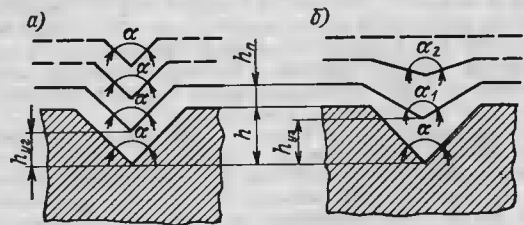


рис. 1. Схема геометрического (а) и истинного (б) выравнивания поверхности:  $h_{yr}$  — толщина покрытия в углублении;  $h_n$  — толщина покрытия на поверхности;  $h$  — высота углублений;  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — углы профиля углублений

ее стенках и на всей покрываемой плоскости. Угол  $\alpha$  при этом остается постоянным. При отложении достаточной толщины осадка микроканавка может заполниться осаждаемым металлом полностью и тогда происходит полное выравнивание микрорельефа покрываемой поверхности.

Истинное выравнивание (рис. 1, б), как отмечалось, происходит под действием определенных добавок, называемых выравнивающими. Универсальных выравнивающих добавок не имеется; их эффективность зависит не только от природы осаждаемого металла, но также от состава электролита и условий электроосаждения.

На истинное выравнивание всегда накладывается и геометрическое, поэтому общий эффект сглаживания микрорельефа покрываемой поверхности является следствием обоих процессов. Удельный вес геометрического выравнивания обычно невелик.

До сих пор отсутствует общепринятая методика количественной оценки выравнивающей способности электролитов.

Часто выравнивающую способность оценивают отношением толщин слоя металла, осажденного в микроуглублении и на поверхности:

$$B_1 = \frac{h_{yr}}{h_n} 100. \quad (1)$$

Другой метод оценки выравнивающей способности электролита связан с измерением глубины канавок до и после осаждения металла:

$$B_2 = \frac{h_{yr} - h_n}{h} 100. \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что значения выравнивающей способности, вычисленные по формулам (1) и (2), будут отличаться между собой.

Не существует единой точки зрения на механизм выравнивания. Наибольшим признанием пользуется так называемая адсорбционно-диффузионная теория выравнивания, основные положения которой получили экспериментальное подтверждение. Согласно этой теории

выравнивающие добавки прочно и необратимо адсорбируются на катоде и включаются в гальваноосадок; вызывают значительное повышение потенциала катодной поляризации, которое возрастает с увеличением количества адсорбированных добавок. Вследствие неодинаковой толщины диффузного слоя больше добавок поступает и адсорбируется на микровыступах катода, чем на микровпадинах. По этой причине потенциал поляризации на микровыступах катода устанавливается более отрицательный, чем в микровпадинах, и быстрее происходит выделение металла на последних. Это и приводит к сглаживанию микрорельефа поверхности покрываемого металла.

Дополнительным фактором, способствующим выравниванию поверхности, является снижение выхода по току никеля на микровыступах, так как часть тока расходуется на восстановление адсорбированных на микровыступах выравнивающих добавок.

## 12. Однослойные блестящие никелирующие покрытия

**Разновидности электролитов блестящего никелирования.** В настоящее время более 80% никелевых гальванопокрытий осаждаются непосредственно из ванн блестящего никелирования [2].

Электролит для блестящего никелирования, содержащий в качестве блескообразователя 2,6—2,7-нафталиндисульфокислоту, несмотря на ряд его недостатков, применяется на ряде предприятий и в настоящее время (электролит 3 табл. 17).

К недостаткам электролита следует отнести малую производительность; отсутствие выравнивания; невысокую коррозионную стойкость покрытий; слабый блеск получаемых покрытий; необходимость длительной первоначальной проработки из-за наличия в блескообразующей добавке побочных вредно влияющих соединений.

Разновидностью этого электролита является электролит, содержащий 1,5-дисульфонафталиновую кислоту (электролит 4 табл. 17). Преимущество этого состава перед предыдущим заключается в том, что 1,5-дисульфонафталиновая кислота является чистым продуктом и поэтому не требует длительной предварительной проработки, электролит более стабилен в эксплуатации. Эти электролиты безусловно уступают электролитам 1 (см. табл. 17) и Лимеда НВ-3 по скорости наращивания и качеству покрытия (см. ниже). Применение этих электролитов можно объяснить тем, что при работе с ними не требуется высококачественного оборудования.

Электролит 2 (см. табл. 17) в меньшей степени, чем электролит 1, чувствителен к примесям и не требует постоянной селективной очистки.

Электролит 4 (см. табл. 17) соответствует специфическому требованию, предъявляемому к покрытиям, осаждаемым на матированную поверхность, — обеспечению равномерного блеска покрытия по всей покрываемой поверхности.

В связи с наблюдающейся в настоящее время тенденцией максимально унифицировать используемые электролиты рассматривается возможность сокращения количества электролитов блестящего никелирования, рекомендуемых для применения.

С 1962 г. на предприятиях страны начали внедряться электролиты, содержащие как блескообразующие, так и выравнивающие добавки. Первые электролиты, содержащие в своем составе кумарин,

Таблица 17. Состав электролитов для блестящего никелирования и режим осаждения

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита			
	1	2	3	4
<i>Компоненты, г/л</i>				
Сернистый никель семи-водный	260—300	250—300	250—300	250—300
Хлористый никель шести-водный	40—60	—	—	—
Борная кислота	30—40	25—40	25—40	25—40
Хлористый натрий	—	10—15	10—15	10—15
Фтористый калий	—	—	5—6	5—6
1,4-Бутиндиол (100%)	0,12—0,20	0,6—1,5	—	—
Сахарин	1,5—2,0	—	—	0,9—1,2
Фталимид	0,08—0,12	—	—	—
Хлорамин Б	—	2,0—2,5	—	—
1,5-дисульфонафталиновая кислота	—	—	—	1,0—1,5
2,6 2,7-дисульфонафталиновая кислота	—	—	2,4	—
Формальдегид	—	0,5—1,2	0,4—0,8	1,0—1,2
<i>Режим осаждения</i>				
Температура °С	55—65	40—50	40—50	20—30
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—8	2,5—3,5	3,0—5,0	1—1,5
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1—2	1—2	1—2	0,5—1,0
pH	3,5—5,0	4,5—5,5	5,8—6,0	5,5—5,8

Примечание. Для предотвращения появления питтинга в электролитах вводят одну из антипиттинговых добавок, например сульфирола-8 0,2—0,8 г/л, лаурилсульфат натрия 0,1—0,5 г/л и т. п.

обладали рядом недостатков, что сдерживало широкое внедрение электролита в промышленность.

**Электролит Лимеда НБ-1.** С 1965 г. на заводах нашей страны началось вначале освоение, а затем широкое внедрение электролита блестящего никелирования Лимеда НБ-1, разработанного в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР (А с 183563, СССР).

Состав электролита и основные параметры процесса приведены в табл. 17 (электролит 1). Этот электролит как в отношении производительности, ширины диапазона плотностей катодного тока, выравнивающей способности, так и в отношении блеска, внутренних напряжений и других качеств гальванопокрытий соответствует современным требованиям.

Назначение основных компонентов электролита описано в гл. 9.

Сахарин является слабым блескообразователем 1-го класса, применяется в основном для снижения внутренних напряжений и увеличения пластичности осадков. В сочетании с бутиндиолом он обеспечивает получение зеркально-блестящих осадков в широком диапазоне катодных плотностей тока. Его концентрацию в ванне рекомендуется проверять и корректировать 1 раз в 3—5 дней в зависимости от сменности работы оборудования.

1,4-бутиндиол является блескообразующей и выравнивающей добавкой 2-го класса. Совместно с сахарином он придает осадкам интенсивный блеск, а также способствует получению осадков с высокой твердостью и пластичностью в широком диапазоне катодных плотностей тока. Рекомендуется корректировать еженедельно.

Фталимид в сочетании с бутиндиолом увеличивает выравнивающую способность электролита и расширяет диапазон плотностей тока, при котором получаются качественные блестящие никелевые покрытия. Рекомендуется корректировать еженедельно.

Допускается поддержание концентрации фталимида на пределе насыщения (около 0,17 г/л при 55°С). Для этого достаточно следить за наличием фталимида в мешочках, расположенных между анодами. В этом случае нет необходимости анализировать количество фталимида в электролите.

При нормальной работе обычно не требуется никакой антипиттинговой добавки. В случае появления питтинга до последнего времени разработчики электролита рекомендовали применение сульфирола-8 (ГОСТ 9882—77) в количестве 0,2—0,8 г/л.

Однако, выяснилось, что не все партии сульфирола-8 способны к получению качественных покрытий, требуется дополнительная его обработка. Профессор А. И. Бодневас с сотрудниками (А с 742489, СССР) предложили новую антипиттинговую добавку для электролита никелирования на основе сульфирола-8, полипропиленгликоля и аллилсульфоната натрия — НИА-1. В настоящее время НИА-1 внедряется в промышленность.

**Влияние параметров осаждения на свойства покрытий.** Весьма важным параметром нормальной работы электролита является кислотность. При низких значениях pH процесс выделения водорода становится все более значительным, вплоть до полного прекращения выделения никеля. Высокие значения pH приводят к осаждению хрупких, темных и шероховатых покрытий. При этом происходит зашлакавание прикатодного слоя электролита, приводящее к осаждению пленки основных гидратированных солей никеля.

Непрерывная фильтрация электролита во время осаждения никеля необходима для его стабильной работы. Скорость фильтрации должна быть порядка 1 объема в час. Во время фильтрации из раствора удаляются пыль, грязь, анодный шлам, гидроокисные соединения железа и никеля, которые являются причиной низкого качества никелевых покрытий.

Фильтрацию рекомендуется осуществлять используя фильтрующие смеси на основе кизельгура, асбеста и применяя пресс-фильтры, пригодные для работы с фильтрующими порошками.

Температура электролита — важный фактор, влияющий на содержание серы в никелевых осадках, включенной из сахарина, что и определяет электрохимическую активность никелевого слоя. Нагрев электролита является предпосылкой интенсивного электроосаждения, он предотвращает появление питтинга. Поэтому ни в коем случае не допускается снижения температуры электролита. Оптимальная температура никелирования 55—60°С.

Перемешивание электролита является гарантией получения качественных осадков при высоких плотностях тока, уменьшает опасность питтингообразования. Нужный объемный расход воздуха составляет 0,1—0,2 м<sup>3</sup>/мин на 1 м длины катодной штанги. Необходимо обратить внимание на то, чтобы воздух, поступающий для пере-



Таблица 18. Нормы расхода блескообразующих добавок электролита блестящего никелирования

Добавка	Норма расхода	
	г на 1000 А·ч	г/м <sup>2</sup> покрытия толщиной 1 мкм
Бутиндиол (100%)	25—35	0,21—0,29
Сахарин	9—11	0,08—0,09
Фталимид		
при концентрации 0,08—0,12 г/л	3,5—4,5	0,03—0,04
при насыщенной концентрации	5—6	0,04—0,05

мешивания, не содержал масла и соответствовал требованиям ГОСТа 9.010—80. Аноды должны соответствовать требованиям, изложенным в гл. 9.

Рассматриваемый электролит никелирования характеризуется хорошей рассеивающей и кроющей способностями. Рассеивающая способность блестящего электролита с бутиндиолом и сахарином значительно лучше, чем у обычного электролита. Довольно высокая у него и кроющая способность. Только на сложнопрофилированных участках, где катодная плотность тока значительно ниже, чем на остальной части деталей, наблюдается некоторое уменьшение блеска.

Бутиндиол в основном расходуется электролизом и в незначительной мере — за счет уноса электролита с деталями и общих потерь электролита. Бутиндиол может дополнительно расходоваться и на анодах, если допускается их пассивация, ведущая к выделению на них хлора.

Катодное расходование бутиндиола зависит от плотности тока, концентрации и интенсивности перемешивания. Средние, установленные опытным путем, нормы расхода при работе с плотностью тока 4—5 А/дм<sup>2</sup> приводятся в табл. 18.

Сахарин, как и бутиндиол, в основном, расходуется при электролизе и за счет потерь электролита с той лишь разницей, что плотность тока, перемешивание и концентрация почти не оказывают влияния на удельную норму расхода. При фильтрации через активированный уголь сахарин практически не удаляется.

Скорость расходования фталимида в значительной мере зависит от его концентрации, поэтому общий его расход определяется выбранным способом поддержания его концентрации.

Выход по току при никелировании составляет около 95%, поэтому при оптимальной работе можно достичь высокой скорости покрытия. Время осаждения никеля в зависимости от толщины покрытия и плотности тока приведено в табл. 19.

**Электролит Лимеда НБ-3.** В последние годы Институтом химии и химической технологии АН ЛитССР разработан и успешно внедряется новый электролит для блестящего никелирования с повышенным выравниванием Лимеда НБ-3. Основным преимуществом этого электролита является высокая степень выравнивания никелевых покрытий при небольших толщинах слоя. Данный электролит при толщине покрытия 10—15 мкм обеспечивает такое же выравнивание поверхности, какое достигается в других электролитах только при толщине осадка 20—30 мкм.

Кроме того, из этого электролита можно осаждать качественные блестящие покрытия в углублениях сложнопрофилированных

Таблица 19. Продолжительность никелирования при выходе по току 95%

Толщина покрытия, мкм	Время (мин), необходимое для осаждения никеля при плотности тока, А/дм <sup>2</sup>									
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8	10	
1	10,4	5,2	2,6	1,7	1,3	1,1	0,9	0,7	0,5	
3	31,4	15,7	7,9	5,3	3,9	3,2	2,6	2,0	1,6	
6	62,4	31,2	15,6	10,4	7,8	6,2	5,2	3,9	3,1	
9	93,6	47,1	23,7	15,8	11,7	9,4	7,8	5,9	4,7	
15	156,0	78,0	39,0	26,0	19,5	15,6	13,0	9,8	7,8	
21	218,4	109,2	54,6	36,4	27,3	21,8	18,2	13,7	10,9	
27	280,8	140,4	70,2	46,8	35,1	28,1	23,4	17,6	14,0	

деталей. Полученные покрытия отличаются небольшими внутренними напряжениями, эластичны. Ниже приведен состав электролита (г/л) и режим его работы.

Сернистый никель семиводный	100—300
Хлористый никель шестиводный	30—200
Борная кислота	30—50
Сахарин	0,3—2,0
Добавки НИБ-3 <sup>1</sup> , мл/л	0,3—10,0
Выравнивающая композиция, мл/л	0,03—0,15
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—8
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	До 2
Температура, °С	50—60
pH	3,0—5,0

Процесс ведется при воздушном барботаже очищенным от пыли и масла сжатым воздухом из расчета 0,2 м<sup>3</sup>/мин на 1 м длины катодной штанги, а также непрерывной фильтрации электролита со скоростью 1—2 объема в час и селективной очистке. Процесс внедрен на Волжском автомобильном заводе.

**Приготовление и корректирование электролита НБ-1.** Для приготовления электролита желательно использовать дистиллированную или деминерализованную воду. Емкость заполняется на 2/3 водой и нагревается до 70°С. При энергичном перемешивании последовательно растворяют борную кислоту, сернистый никель и хлористый никель. Емкость доливают до рабочего уровня. Доводят кислотность до pH 2,0—2,5 путем добавления 3%-ного раствора химически чистой серной кислоты.

Для удаления ионов меди, цинка, железа производят проработку электролита током. Проработку ведут на гофрированных стальных или медных пластинах, предварительно отникелированных, в течение 18—24 ч до осаждения светлых осадков никеля при  $i_k = 0,1 \div 0,3$  А/дм<sup>2</sup>, температуре 60—70°С и перемешивании сжатым воздухом.

Далее проводят химическую очистку электролита [1]. Доводят кислотность раствора до pH 5,0 путем добавления при энергичном перемешивании карбоната никеля.

<sup>1</sup> Добавка НИБ-3 выпускается по ТУ 6-01-03-43—80 в Стерлита-макском производственном объединении «Каустик».

**Таблица 20. Основные неполадки в процессе блестящего никелирования и способы их устранения**

Наблюдаемые неполадки	Причины возникновения	Способы устранения
Покрытие имеет слабый блеск на всей поверхности	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Недостаточное количество блескообразователей</li> <li>2. Отклонение от оптимальной плотности тока и pH электролита</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Добавить в электролит блескообразователи</li> <li>2. Откорректировать параметры</li> </ol>
Покрытие имеет темный цвет, серые и темные пятна	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Наличие вредных примесей металлов</li> <li>2. Завышено значение pH</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Провести селективную очистку электролита</li> <li>2. Снизить pH электролита</li> </ol>
Наросты	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Плохая фильтрация</li> <li>2. Дырявые анодные чехлы</li> <li>3. Низкая концентрация солей никеля</li> <li>4. Завышенная плотность тока</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Улучшить фильтрацию</li> <li>2. Сменить анодные чехлы</li> <li>3. Откорректировать электролит</li> <li>4. Проверить плотность тока</li> </ol>
Питтинг	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Плохое воздушное перемешивание</li> <li>2. Холодный электролит</li> <li>3. Большое содержание солей железа</li> <li>4. Наличие масла или органических примесей</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Усилить перемешивание</li> <li>2. Повысить температуру</li> <li>3. Провести селективную очистку</li> <li>4. Очистить электролит активированным углем, добавить сульфид-8</li> </ol>
Хрупкие осадки	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Органические загрязнения</li> <li>2. Большое содержание железа</li> <li>3. Низкое содержание сахараина</li> <li>4. Завышенное содержание бутиндиола</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Очистить электролит активированным углем</li> <li>2. Очистить электролит</li> <li>3. Откорректировать электролит</li> <li>4. Откорректировать электролит</li> </ol>
Покрытие шероховатое	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Механические загрязнения</li> <li>2. Большое содержание железа</li> <li>3. Завышена плотность тока</li> <li>4. Занижена концентрация никеля или <math>H_2BO_3</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Усилить фильтрацию</li> <li>2. Провести селективную очистку</li> <li>3. Снизить плотность тока</li> <li>4. Откорректировать согласно анализу</li> </ol>

Для проведения химической очистки в нагретый до 70°C электролит добавляют 30%-ную перекись водорода из расчета 2 г/л и энергично перемешивают в течение 30 мин. Вместо перекиси водорода допускается применение марганцевокислого калия из расчета 1—2 г/л до перехода цвета электролита из зеленого в бледно-розовый. После этого добавляют 3 г/л активированного угля и 5 г/л инфузальной земли. В течение 2—3 ч перемешивают электролит сжатым воздухом, очищенным от масла, затем дают электролиту отстояться. Через 6—12 ч осторожно фильтруют электролит в рабочую ванну, не взмучивая шлам на дне ванны.

После приготовления и очистки электролита от органических и неорганических примесей вводятся блескообразующие добавки. Для этого сахарин, 1,4-бутиндиол при энергичном перемешивании вводят в нагретый электролит, который корректируется затем до заданного pH.

Ввиду малой растворимости фталимида рекомендуется предварительное его размешивание в горячей воде и введение в электролит в виде суспензии за несколько часов до начала электролиза при энергичном перемешивании. Если предполагается использование фталимида при концентрации на пределе насыщения, то одновременно с рассчитанной массой (0,17 г/л) в специальных мешочках вводится его избыток, который должен быть не менее нормы, рассчитанной на 1 неделю работы.

После введения блескообразующих добавок электролит проверяют на качество полученных покрытий.

**Корректирование электролита** осуществляется следующим образом. Основные компоненты электролита (сернистый никель, хлористый никель, борная кислота) корректируются по данным химического анализа (обычно 1 раз в неделю), pH — каждую смену разбавленной чистой серной кислотой. Раствор кислоты добавляется небольшими порциями при перемешивании электролита.

1,4-бутиндиол добавляют каждую смену (исходя из количества пропущенных ампер-часов или покрытой в смену поверхности деталей), 1—2 раза в неделю рекомендуется аналитически определять и корректировать его содержание согласно данным анализа.

Сахарин добавляется 1—2 раза в неделю по данным анализа.

Фталимид аналитически не определяется, добавляется либо пропорционально сахарину, либо следят за его наличием в мешочках, куда он помещается в ванне между анодами.

**Неполадки при блестящем никелировании и их устранение.** Наиболее часто встречающиеся неполадки и ошибки в процессе блестящего никелирования и способы их устранения приведены в табл. 20 [1].

**Очистка электролита от примесей.** Ранее указывалось, что присутствующие в ваннах никелирования загрязнения как органического, так и неорганического характера могут в сильной мере влиять на качество и свойства получаемых покрытий, поэтому необходима периодическая очистка электролита блестящего никелирования от занесенных во время работы различных загрязнений и от вредных продуктов распада применяющихся блескообразующих и выравнивающих добавок.

В табл. 21 приведено влияние вредных примесей на качество никелевого покрытия [1].

Наблюдаемые неполадки	Причины возникновения	Способы устранения
Покрытие имеет черные или коричневые полосы	Наличие примесей цинка	Проработать электродит
Никель на изделиях не осаждается	1 Низкая величина рН 2. Малая плотность тока 3. Плохой контакт изделий с подвеской	1 Проверить кислотность 2. Проверить плотность тока 3. Зачистить и проверить контакты
Никель отслаивается	1. Плохая подготовка поверхности 2. Перерыв тока или изменение плотности тока	1. Улучшить подготовку 2. Проверить соблюдение техпроцесса
Слабое выравнивание	Недостаточное содержание бутиндиола	Откорректировать электродит
Покрытие имеет желтый оттенок, на краях изделий — зеленый налет гидроокиси никеля	1. Высокое значение рН 2. Высокая катодная плотность тока	1. Откорректировать кислотность 2. Снизить катодную плотность тока
Низкая кроющая способность	1 Загрязнение электродита 2. Малая площадь анодов 3. Занижена плотность тока	1 Проработать электродит 2. Увеличить количество анодов 3. Увеличить плотность тока

Примесь	Максимально допустимая концентрация примеси до очистки, мг/л	Оказываемое влияние	Максимальная концентрация после очистки, мг/л
Железо	200	Высокая твердость и внутренние напряжения, плохое сцепление, малоэластичные осадки	10
Медь	10	Малоэластичные осадки, плохое рассеивание, темный цвет, малый выход по току	0,1
Цинк	10	Высокая твердость, малоэластичные осадки, темный цвет, питтинг, малый выход по току	1
Свинец	2	Напряженные осадки, малая твердость	1
Хром	20	Малоэластичные осадки, низкая твердость, малый выход по току	0
Алюминий	20	Пригоревшие осадки	0
Органические вещества	—	Напряженные и темные осадки, питтинг, плохое сцепление, уменьшенный интервал допустимых плотностей тока	

Цинк в концентрации 0,02—0,06 г/л вызывает блеск гальваноосадков никеля, однако полученные осадки отличаются хрупкостью. Максимально допустимое количество цинка в электролите не должно превышать 10 мг/л. В присутствии больших количеств цинка никелевые покрытия часто получают испещренными черными полосами и точечными разрушениями. Цинк способствует также питтингообразованию и уменьшению выхода по току никеля.

Примеси цинка удаляются из ванны селективной очисткой при плотности тока  $i_k = 0,3 \div 0,5 \text{ А/дм}^2$  и рН 4 или же химическим путем — сосаждением гидроокиси цинка с гидроокисью никеля. Для этого в 5 л воды растворяется 0,5 кг едкого натра или 0,7 кг кальцинированной соды (для каждых 100 л электролита). Приготовленный раствор при интенсивном перемешивании вливается в электролит и перемешивается еще 10—15 мин. Электролиту дают отстояться в течение 8—12 ч. После этого раствор декантируется и фильтруется через плотный фильтр, затем измеряется и корректируется рН электролита. Химический метод вызывает расход никеля, поэтому является менее желательным.

Железо — чаще всего встречающееся загрязнение в ванне, заносится в ванну с упавшими стальными деталями, а также при

Медь в основном заносится в электролит с упавшими в ванну медными или латунными деталями. Повышение концентрации меди вызывает потемнение никелевых осадков в области низких плотностей тока.

Вредное влияние меди проявляется также в получении покрытий с пониженной пластичностью.

Удаление меди из раствора производится путем проработки током при  $i_k = 0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$ . Для этого электролит при интенсивном перемешивании подкисляется 20%-ным раствором серной кислоты до рН 2—3. На катодные штанги завешиваются гофрированные стальные катоды и раствор прорабатывается при малом напряжении. По истечении некоторого времени катоды из ванны вынимаются выделившаяся на них медь снимается в разбавленной азотной кислоты, катоды промываются в воде и завешиваются обратно в ванну. Эта операция повторяется до тех пор, пока на катоде не начнет выделяться хорошо сцепленный светлый осадок никеля. Продолжительность очистки зависит от количества меди в электролите.

использовании недостаточной чистой соли. Железо обуславливает повышенную пористость покрытия, вызывает питтингообразование, увеличивает хрупкость и твердость осадков. Кроме того, ухудшаются сцепление и рассеивающая способность электролита.

Для удаления железа в раствор вводится перекись водорода, которая окисляет ионы двухвалентного железа до трехвалентного. После этого рН электролита доводится при помощи углекислого никеля до 5,0 и выпавшая гидроокись трехвалентного железа отфильтровывается. Можно железо удалить и селективной очисткой при  $i_k = 0,3 \div 0,5$  А/дм<sup>2</sup> и рН 2—3.

Свинец при содержании более 2 мг/л вызывает пониженную твердость и большую хрупкость осадков. Если образуется серно-кислый свинец, то он может действовать как механическая примесь, вызывающая шероховатость осадков. Свинец можно удалить селективной очисткой при плотности тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup> и рН 4,0.

Хром в значительной степени снижает выходы по току никеля, а при его концентрации в электролите, равной 0,1 г/л, никель почти не выделяется. Наряду с этим, проявляется пятнистость и ухудшается сцепление осадков с основой. Препятствует хром попадает с плохо промытых приспособлений, если на них производится и никелирование и хромирование деталей.

Удалить хром можно при помощи 30%-ной перекиси водорода (0,5 мл/л) при температуре 70°C и рН 3. После этого при помощи углекислого никеля доводят рН до 6 и ванна в течение 30 мин прогревается для удаления избытка перекиси водорода. Затем электролит фильтруют и подкисляют до рабочей кислотности.

Алюминий в виде гидроокиси чаще всего действует так же, как механические примеси, вызывающие шероховатость и пористость никелевых покрытий. Алюминий удаляется путем увеличения рН до 5 с последующей фильтрацией электролита.

Органические примеси вызывают в процессе никелирования целый ряд осложнений: пятнообразование, питтинг, пористость, хрупкость, темные осадки, повышенные внутренние напряжения, плохое сцепление осадков с основой и т. д.

Наиболее распространенным способом очистки электролита от органических примесей является обработка его раствором перманганата калия с окислением имеющихся в ванне органических загрязнений. Очистку загрязненных органическими примесями электролитов можно проводить активированным углем, который вводится в раствор из расчета 1—2 г/л или при помощи фильтрации через слой активированного угля.

Чаще всего при значительном загрязнении ванны органическими примесями или ее регенерации необходимо применять совместно оба метода очистки.

Профилактические мероприятия при эксплуатации электролита заключаются в непрерывной и периодической электрохимической очистке электролита, в фильтрации через фильтрующие смеси, содержащие активированный уголь, а также в периодической химической очистке.

Кроме того, периодически (не реже одного раза в месяц) необходимо проводить радикальную очистку электролита блестящего никелирования.

Порядок приведения такой очистки указан выше в этой главе при описании приготовления электролита.

Одновременно осматривается и очищается рабочая ванна и анодные корзинки, промываются, или заменяются анодные чехлы.

После очистки электролита от примесей и радикальной обработки его корректируют блескообразователями.

### 13. Многослойные блестящие никелевые покрытия

Разработанные в последнее время прогрессивные методы нанесения многослойных никелевых покрытий являются одними из самых современных и эффективных способов получения коррозионно-стойких защитно-декоративных покрытий.

По мере широкого внедрения электролитов блестящего никелирования выяснилось, что замена матового механически полированного никеля блестящим, полученным из современных электролитов с добавками, ухудшает коррозионную стойкость никелевого и никель-хромового покрытия.

Блестящие никелевые покрытия, полученные из электролитов с серосодержащими добавками, электрохимически более активны, чем матовые. Следовательно, в комбинации хром—блестящий никель во влажной среде возникают короткозамкнутые локальные элементы между пассивными пористым хромом и активным никелем, которые ускоряют коррозию никелевого слоя, являющегося анодом по отношению к верхнему слою хрома.

При использовании матового никеля разность потенциалов между обоими металлами бывает относительно небольшой и коррозионный процесс протекает значительно медленнее. Это обстоятельство привело к разработке ряда различных никель-хромовых систем, в которых никелирование производится не в одну, а в несколько стадий, что дало возможность получить никелевые покрытия, обладающие высокой коррозионной стойкостью.

**Двухслойное никелирование.** Сущность двухслойного никелирования заключается в том, что вначале наносится слой никеля из электролита без серосодержащих блескообразующих добавок, а затем — слой блестящего никеля.

Такое сочетание двух слоев никеля с неодинаковой электрохимической активностью позволяет получать систему, в которой верхний слой является анодом по отношению к нижнему. В результате между нижним и верхним слоями в порах последнего образуется гальваническая пара, которая тормозит коррозию нижнего, являющегося в этой паре катодом.

На рис. 2 показаны схемы коррозионного разрушения однослойного и многослойных никелевых покрытий. При двухслойном никелевом покрытии нижний слой начинает корродировать только после полного растворения верхнего слоя, в то время как при однослойном никелировании коррозионная раковина быстро углубляется в никелевый слой и проникает до основного металла, вызывая его коррозию.

Состав электролита для нанесения первого слоя <sup>1</sup> (г/л) и режим работы приведены ниже.

Никель сернокислый семиводный	•	250—300
Никель хлористый шестиводный	•	50—60

<sup>1</sup> А. с. 238982, СССР

Борная кислота . . . . .	25—40
Г.4-Бутиндиол (100%) . . . . .	0,05—0,1
Формалин в пересчете на формальдегид . . . . .	0,1—0,3
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> :	
катодная . . . . .	2—5
анодная . . . . .	1—2,5
Температура, °С . . . . .	50—55
pH . . . . .	4,0—5,0

Перемешивание электролита очищенным сжатым воздухом является важным условием для получения качественных никелевых покрытий. Рекомендуемый объемный расход воздуха 0,1—0,2 м<sup>3</sup>/мин на 1 м длины катодной штанги.

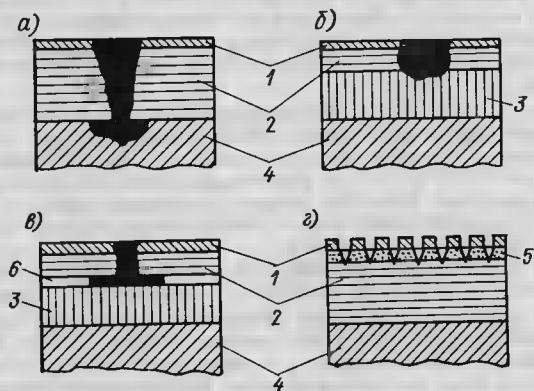


Рис. 2. Схема коррозионного разрушения многослойных никелевых покрытий: а — блестящий никель; б — двухслойный никель; в — трехслойный никель; г — сил-никель; 1 — хром; 2 — блестящий никель; 3 — полублестящий никель; 4 — сталь (основа); 5 — сил-никель; 6 — никель с высоким содержанием серы

Непрерывная фильтрация обеспечивает безотказную работу ванны при ее эксплуатации. Скорость фильтрации должна быть не менее 1 объема в час. Приготовление электролита производится так же, как и электролита блестящего никелирования. Формалин вводится непосредственно в перемешиваемую ванну в виде чистого прозрачного раствора.

Назначение компонентов, входящих в состав электролита, их корректирование, влияние плотности тока, температуры, кислотности, перемешивания, фильтрации и т. д. аналогичны электролиту блестящего никелирования.

Необходимо обратить внимание на уменьшенное содержание 1,4-бутиндиола в данном электролите по сравнению с электролитом блестящего никелирования. Это вызвано стремлением уменьшить пористость нижнего слоя не добиваясь получения блестящего осадка. Добавка формалина несколько увеличивает блеск нижнего слоя и дополнительно снижает его внутренние напряжения.

Нижний слой является полублестящим. Увеличение блеска подслоя путем добавления бутиндиола приведет к получению никеля,

мало отличающегося по величине потенциала от верхнего слоя никеля.

Приведенный состав электролита позволяет получать эластичные, равномерные, полублестящие, хорошо сглаженные никелевые покрытия с наибольшими внутренними напряжениями растяжения и минимальной пористостью, по значению потенциала анодного растворения отличающиеся от блестящего никеля на 200—250 мВ (в положительную сторону). Электролит разработан сотрудниками Института химии и химической технологии АН ЛитССР. Поверх полублестящего никеля наносят никель из блестящего электролита. Толщина полублестящего подслоя должна быть не менее 2/3 от общей толщины никелевого покрытия; защитный эффект двухслойного никелирования проявляется при суммарной толщине никелевого покрытия 18 мкм и выше.

Электролит полублестящего никелирования не содержит веществ, вредных для электролита блестящего никелирования, и позволяет вести процесс нанесения двойного никеля без промежуточной промывки.

Преимущества двухслойного никелирования позволяют значительно увеличить его защитные свойства до желаемого уровня или снизить толщину покрытия по сравнению с однослойным блестящим покрытием.

**Трехслойное никелирование.** Появившиеся вслед за двухслойным трехслойное никелирование является следующим шагом в развитии современной технологии нанесения защитно-декоративных покрытий.

При трехслойном никелировании металл наносится тремя слоями никеля из трех разных электролитов. Этот процесс отличается от двойного никелирования тем, что между нижним полублестящим и верхним блестящим слоями наносится промежуточный тонкий слой никеля 0,75—1,5 мкм с массовым содержанием серы 0,15—0,2%, своим потенциалом анодного растворения отличающийся от блестящего никеля на 40—60 мВ (в отрицательную сторону). Средний слой никеля в контакте с агрессивной средой (в порах покрытия) приобретает отрицательный потенциал по отношению как к нижнему, так и к верхнему слою, сильно замедляя коррозию обоих. При этом коррозия в порах промежуточного слоя, служащего активным анодом в системе, распространяется горизонтально вдоль границы блестящего и полублестящего слоев (см. рис. 2, в).

Процесс трехслойного никелирования осуществляется в три приема. Сперва наносится нижний полублестящий слой никеля из ванны полублестящего никелирования. Этот слой должен составлять от 1/2 до 2/3 общей толщины всего никелевого покрытия. Затем ведется осаждение среднего слоя. Толщина среднего слоя не должна быть меньше 0,75 мкм и не больше 1,5 мкм. Завершающий блестящий никелевый слой осаждается третьим приемом из предусмотренной для этой цели ванны блестящего никелирования.

Этот процесс ведется до тех пор, пока достигается намеченная общая толщина никеля. Однако необходимо отметить, что для обеспечения достаточной декоративности комбинированного покрытия даже при наличии полированного медного подслоя толщина верхнего завершающего никелевого слоя не должна быть меньше 6—8 мкм, так как нижний и, особенно, средний слой не образует блестящих поверхностей.

Хотя наносимый средний слой тройных покрытий составляет незначительную часть, считая от общей толщины, однако, именно благодаря действию среднего слоя, трехслойные никелевые покрытия так выгодно отличаются своей коррозионной стойкостью от двухслойных. Поэтому состав электролита должен быть таким, чтобы обеспечить получение среднего слоя со строго заданным электрохимическим поведением, что в основном достигается при массовом содержании серы в покрытии 0,15—0,2%.

Ниже приведены органические вещества (г/л), которые вводятся в электролит основного состава, и режим нанесения среднего слоя.

<i>n</i> -Аминобензолсульфамид . . . . .	0,15—0,25
Формальдегид . . . . .	0,2—0,4
Сахарин . . . . .	0,8—1,5
pH электролита . . . . .	5,0—6,0
Температура, °C . . . . .	50—60
Плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	2—6

Перемешивание воздушное. Желательна периодическая или непрерывная фильтрация.

Приведенный состав электролита позволяет получать равномерные никелевые осадки со стабильным и хорошо распределенным массовым содержанием серы, не выходящим за пределы 0,15—0,2%.

*n*-Аминобензолсульфамид является основным поставщиком серы в средний никелевый слой, благодаря чему обеспечивается специально повышенная склонность этого слоя к растворению в коррозионной среде. Вследствие этого, концентрация *n*-аминобензолсульфамида в электролите должна поддерживаться в указанных пределах строжайшим образом. Следует помнить, что более опасным является занижение концентрации этого компонента. Завышение его концентрации также нежелательно, так как *n*-аминобензолсульфамид никелевые осадки делает матовыми.

Формальдегид в данном электролите выполняет в основном роль блескообразователя, хотя одновременно он несколько снижает и внутренние напряжения среднего слоя. Его концентрация проверяется и корректируется одновременно с *n*-аминобензолсульфамидом. Однако при неинтенсивном использовании ванны никелерования возможны значительные непроизводительные потери формальдегида за счет его улетучивания, и тогда он добавляется чаще.

Сахарин снижает внутренние напряжения и является дополнительным поставщиком серы в покрытие.

Содержание органических добавок корректируют формалином 1—2 раза в смену, *n*-аминобензолсульфамидом, сахаринном — 1 раз в 6 смен, pH — не реже 1 раза в смену.

Температура электролита является фактором, от которого сильно зависит количество серы в среднем никелевом слое и характер кинетики ее включения, поэтому ни в коем случае не допускается отклонения температурного режима от заданного.

Перемешивание электролита также в некоторой мере может влиять на включение серы из *n*-аминобензолсульфамида в средний никелевый слой, поэтому следует обеспечивать его стабильность, особенно стараясь не допускать чрезмерного его ослабления. Оптимальное перемешивание осуществляется при удельном расходе воздуха 0,1—0,2 м<sup>3</sup>/мин на 1 м катодной штанги.

Трехслойное покрытие никелем более, чем в два раза коррозионно-устойчивее двухслойного и значительно устойчивее однослойного зеркально-блестящего никелевого покрытия при одинаковой общей толщине никелевого слоя.

Электролит нанесения среднего серосодержащего слоя разработан сотрудниками Института химии и химической технологии АН ЛитССР (А. с. 246999, СССР).

**Сил-никелирование.** Сил-никель — второй слой многослойного покрытия никель—сил-никель—хром, обладающего высокой коррозионной стойкостью и хорошими декоративными свойствами. Повышенная коррозионная стойкость микропористых осадков хрома достигается путем введения в электролит для получения внешнего слоя никеля токопроводящих частиц. Благодаря созданию такого слоя (сил-никеля) на покровном хромовом покрытии образуется множество пор, обеспечивающих равномерное распределение коррозионного тока по всей поверхности никелевого подслоя. Таким образом, растворение никеля дольше происходит в поверхностном слое, не проникая быстро в глубину покрытия (см. рис. 2, з)

Покрытие сил-никель получается совместным соосаждением никеля и инертных частиц каолина или других частиц, которое происходит вследствие захвата инертных частиц растущими слоями металла.

Размер частиц составляет 0,1—3,0 мкм (для предотвращения возникновения шероховатости покрытия), количество их в никелевом осадке 10<sup>6</sup>—10<sup>8</sup> на 1 см<sup>2</sup> поверхности. Сил-никель применяют как последний слой перед хромом в защитно-декоративном покрытии и наносит на блестящий никель тонким слоем 1—2 мкм. Благодаря высокой дисперсности инертных частиц тонкий слой сил-никеля не меняет декоративного вида блестящей никелированной поверхности, а при последующем хромировании позволяет получать микропористый хром.

Сил-никель наносят на одинарный никель, двух-трехслойные никелевые покрытия.

Состав электролита (А. с. 475874, СССР) для получения сил-никеля (г/л) и режим работы следующие:

Сернистый никель семиводный . . . . .	250—300
Хлористый никель шестиводный . . . . .	50—60
Борная кислота . . . . .	25—40
1,4-Бутидиол (100%-ный) . . . . .	0,12—0,20
Сахарин . . . . .	1,5—2,5
Каолин КРХС . . . . .	1,0—5,0
Аэросил <sup>1</sup> А-380 . . . . .	0,1—0,5
pH . . . . .	2,8—3,4
Температура, °C . . . . .	55—65
Плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	4—5

Аноды используются овальные или кусковые в титановых корзинах без чехлов.

Сил-никелирование ведут без непрерывной фильтрации. Фильтрацию и очистку производят при общей регенерации электролита. Для обеспечения равномерного распределения частиц каолина по

<sup>1</sup> Аэросил представляет собой белый тонкоизмельченный порошок с размерами частиц 5—40 нм, по химическому составу является чистой двуокисью кремния.

Таблица 22. неполадки в процессе сил-никелирования и способы их устранения

Наблюдаемые неполадки	Причины возникновения	Способы устранения
Недостаточная коррозионная стойкость сил-никель-хромового покрытия	Недостаточная концентрация каолина, плохое перемешивание электролита	Откорректировать электролит по анализу, усилить перемешивание
Отслаивание от предшествующего слоя никеля	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Электрохимическая пассивация поверхности за счет биполярного эффекта</li> <li>2 Химическая пассивация, вызванная вредными примесями</li> <li>3 Завышено содержание бутиндиола</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 Устранить возможность проявления бивольтарного эффекта</li> <li>2 Очистить электролит от загрязнений</li> <li>3 Снизить концентрацию бутиндиола проработкой или химической очисткой до нормы</li> </ol>

всему объему электролита применяют интенсивное воздушное перемешивание.

Электролит готовят и очищают так же, как в случае блестящего никелирования.

Сахарин и 1,4-бутиндиол добавляют в электролит после очистки, каолин вводят при непрерывном интенсивном перемешивании в виде суспензии (20 г каолина в 100 мл электролита).

Аэросил вводится в виде свежеприготовленной 5—10%-ной водной суспензии с добавлением едкого натра (2—4 г на 100 г аэросила) и последующей корректировкой pH электролита.

Концентрация бутиндиола и сахарина корректируется по данным анализа, как правило, 1—2 раза в неделю.

Каолин определяют гравиметрическим путем и корректируют еженедельно.

Аэросил, обработанный щелочью, добавляется в количестве, равном одной десятой вводимой добавки каолина.

Расход добавок на 1 мкм толщины покрытия составляет (г/м<sup>2</sup>): бутиндиола (100%-ного) — 0,25—0,34, сахарина — 0,08—0,09, каолина — 0,1—0,3, аэросила — 0,01—0,03.

Неполадки, встречающиеся при сил-никелировании, и способы устранения их приведены в табл. 22

**Двухслойное никелирование с заполнителем.** Процесс является еще одной разновидностью многослойного декоративного никелирования, обеспечивающего высокую коррозионную стойкость никелевых и никель-хромовых покрытий.

От обычного двухслойного никелирования процесс отличается тем, что предусматривает осаждение второго слоя никеля в присутствии заполнителя — вещества, обладающего рядом специальных требований (инертностью к коррозионной среде, диэлектрическими свойствами, высокой дисперсностью и др.).

Этот способ, в отличие от двухслойного никелирования, явля-

Таблица 23. Состав и режим работы электролитов для двойного никелирования с заполнителем

Компоненты и режим осаждения	Электролит	
	для полублестящего слоя	для блестящего слоя с заполнителем
<i>Компоненты, г/л</i>		
Сернистый никель семиводный	250—300	250—300
Хлористый никель шестиводный	40—50	40—50
Хлористый натрий	10—15	10—15
Борная кислота	35—40	35—40
Формалин (40%-ный), мл/л	0,25—0,60	
Сахарин	0,10—0,25	1,5—2,0
1,4-Бутиндиол (в пересчете на 100%)	—	0,15—0,30
Каолин КРХС	—	0,2—1,0
<i>Режим осаждения</i>		
pH	4,2—5,0	3,8—4,8
Температура °С	40—50	50—60
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—6	2—6
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1—2,0	1—1,5
Фильтрация	Непрерывная	1 раз в 2—4 недели с заменой каолина
Перемешивание	Сжатым воздухом	непрерывное

ется эффективным и при малой толщине покрытия (12 мкм и менее), что позволяет менять соотношение толщин нижнего и верхнего слоев никеля в соответствии с конкретными требованиями к внешнему виду, защитными и механическими свойствами покрытий. Этот способ позволяет получать декоративные покрытия с различной степенью блеска (матовые, полуматовые, блестящие).

Эффективность двухслойного никелевого покрытия с заполнителем определяется суммой следующих факторов: герметизацией пор нижнего слоя частицами заполнителя; разностью электрохимических потенциалов обоих слоев; эффектом сил-никеля, проявляющимся при последующем хромировании.

Процесс состоит из операций нанесения нижнего полублестящего и верхнего блестящего слоя с заполнителем, допускается не производить промежуточной промывки. Составы электролитов для осуществления процесса Лимеда НД, приведены в табл. 23.

Аноды, желательны кусковые, помещаются в титановые корзины без чехлов. Процесс нанесения блестящего никеля с заполнителем ведут без непрерывной фильтрации. Приготовление электролитов и их очистка проводятся аналогично описанному ранее для электролитов блестящего и полублестящего никелирования.

Каолин в количестве, рассчитанном по объему ванны, вводится в небольшую емкость, куда добавляют чистую воду из расчета не менее 2—3 л на 1 кг каолина и энергично перемешивают до образования однородной суспензии. Полученная суспензия вводится в электролит при энергичном перемешивании. Назначение каолина состоит в герметизации пор нижнего слоя никеля и осаждении микропористого хрома.

Назначение остальных компонентов электролитов аналогично описанным ранее для одно- и двухслойного никелирования. Влияние параметров процесса на свойства покрытия также аналогично описанным ранее электролитам. Следует обратить внимание на необходимость равномерного и интенсивного перемешивания в ванне блестящего никеля для обеспечения равномерного включения каолина в осадок никеля на все детали, помещенные в ванну.

Корректирование проводят так же, как в других электролитах блестящего и полублестящего никелирования. Содержание каолина проверяют и корректируют 1—2 раза в неделю.

Ориентировочные нормы расхода добавок, г/1000 А·ч: формальдегида (100%-ного) — 25—40, бутиндиола (100%-ного) — 35—50, сахарина — 9—11

Наиболее часто наблюдаемые неполадки при двойном никелировании с наполнителем и способы их устранения приведены в табл. 24.

Как и предыдущие, электролиты двойного никелирования с наполнителями разработаны в Институте химии и химической технологии АН Литовской ССР (А. с. 359973, СССР).

**Серебристо-матовое никелирование.** Несколько особняком от приведенных выше вариантов никелевого покрытия стоит сатирированное или серебристо-матовое никелевое покрытие, разработанное в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР в самое последнее время (Лимеда НСМ).

Основным достоинством этого покрытия является возможность получения полублестящей со своеобразной высокодекоративной фактурой поверхности покрытия непосредственно в процессе никелирования.

Принцип получения сатирированных покрытий заключается в том, что в электролит никелирования, содержащий блескообразователь 1-го класса, вводится добавка, которая растворима в холодном электролите. При нагревании растворимость добавки в электролите уменьшается, в результате этого образуется высокодисперсная эмульсия, частицы которой во время электролиза адсорбируются на поверхности катода и препятствуют осаждению никеля. Затем частицы эмульсии отрываются от поверхности и адсорбируются на других участках катода. В результате на поверхности появляется сеть микроуглублений диаметром 0,8—1,0 мкм, которые вызывают полурассеянное полужеркальное отражение никелевого покрытия, вследствие чего и обеспечиваются высокодекоративные свойства осажденного покрытия.

Электролит непрерывно циркулирует через охлаждаемый змеевик, затем фильтруется, подогревается и вновь поступает в ванну. Этим достигается постоянная регенерация эмульсии, что необходимо для стабильной работы электролита.

При этом эмульсия при охлаждении распадается, а затем снова образуется при нагреве. Регулируя объем циркулируемого электролита (обычно 0,15—0,25 объема в час), можно варьировать размеры микроуглублений, а следовательно, фактуру поверхности.

Электролит в настоящее время внедряется Рижским объединением «Радиотехника» и на ряде других предприятий страны.

#### 14. Эксплуатация электролитов никелирования

Как уже отмечалось, электролиты никелирования весьма чувствительны к отклонениям от принятого режима и наличию пусто-

Таблица 24. Неполадки при нанесении двойного никеля с наполнителем и способы их устранения

Наблюдаемые неполадки	Причины возникновения	Способы устранения
Никель на изделиях не осаждается, происходит обильное газо-выделение	1. Низкое значение pH 2. Малая плотность тока 3. Низкая температура электролита	1. Проверить кислотность 2. Проверить плотность 3. Подогреть электролит
Частичное покрытие изделий никелем в ванне полублестящего никелирования при хорошем качестве покрытия	Некачественное обезжиривание	Улучшить подготовку изделий
Покрытие имеет желтый оттенок, на концах изделий зеленый налет гидратов окиси никеля	1. Высокое значение pH 2. Высокая катодная плотность тока 3. Исчезновение тока или изменение его плотности	1. Откорректировать кислотность 2. Снизить катодную плотность тока 3. Проверить соблюдение технологического процесса
Никель имеет нормальный оттенок, но отслаивается от нижнего слоя	Завышена концентрация 1,4-бутиндиола	Проработать электролит при малой плотности тока
Покрытие из электролита блестящего никелирования имеет слабый блеск	1. Отклонение pH, температуры, плотности тока от норм или завышение концентрации каолина 2. Недостаток блескообразователей 3. Загрязнение электролита примесями	1. Откорректировать параметры или уменьшить концентрацию каолина 2. Откорректировать электролит согласно анализу 3. Очистить электролит
Покрытие имеет темный цвет, а также серые и темные пятна	1. Наличие вредных примесей металлов 2. Завышение плотности тока	1. Очистить электролит 3. Снизить плотность тока
Питтинг	1. Плохое воздушное перемешивание 2. Холодный электролит 3. Наличие в электролите солей железа, масла или органических примесей	1. Усилить перемешивание 2. Повысить температуру электролита 3. Проработать электролит. Добавить сульфид-8 (в ванне полублестящего никелирования)
Матовые осадки в электролите полублестящего никелирования	1. Недостаточное количество формальдегида	1. Откорректировать электролит согласно анализу



Наблюдаемые неполадки	Причины возникновения	Способы устранения
Матовые осадки в электролите полублестящего никелирования	2. Отклонение от температурного режима 3. Недостаточное количество 1,4-бутиндиола	2. Проверить соблюдение технологического процесса 3. Откорректировать электролит 1,4-бутиндиолом
Слабое выравнивание	Загрязнение органическими веществами	Проработать электролит
Хрупкие осадки	Пониженное содержание сахараина в электролите блестящего никелирования	Откорректировать электролит
Покрытие шероховатое	Механические загрязнения	Усилить фильтрацию в электролите полублестящего никелирования
Покрытие имеет чёрные и коричневые полосы. Возможно общее почернение	Наличие примесей цинка	Произвести очистку электролита Проработать электролит
Недостаточная коррозионная стойкость двойного никель-хромового покрытия (с заполнителем)	1. Ванна полублестящего никелирования загрязнена серосодержащими веществами 2. Недостаточная концентрация каолина, плохое перемешивание электролита блестящего никелирования	1. Провести химическую проработку электролита полублестящего никелирования 2. Откорректировать электролит согласно анализу или увеличить перемешивание электролита
Примечание. Если в табл. 24 не оговорено, к какому электролиту никелирования относятся наблюдаемые неполадки, а также возможные причины и способы их устранения, то указанные неполадки относятся к обоим электролитам — полублестящего и блестящего никелирования.		

ронных примесей, поэтому необходимо иметь в виду следующие правила, соблюдение которых способствует получению никелевых покрытий высокого качества:

1) загрузку деталей желательно производить «под током», быстро, с постепенным повышением силы тока до заданной величины;

2) приспособления с деталями должны завешиваться в ванну таким образом, чтобы расстояния от нижнего края приспособления до дна было не менее 100 мм;

3) расстояние от верхнего уровня электролита до деталей должно быть не менее 50 мм;

4) детали на приспособлениях должны иметь хороший контакт, не экранировать друг друга, надежно крепиться во избежание их падений с приспособлений на дно ванны;

5) перерывы тока или продолжительный подъем приспособления с деталями для осмотра способствует отслаиванию покрытия;

6) анодные крючки не должны находиться в электролите во избежание анодного растворения;

7) не рекомендуется одновременно завешивать полированные и неполированные детали, матированные и нематированные детали, детали на приспособлениях и на сетках;

8) чехлы для анодов должны выступать выше уровня электролита не менее, чем на 50 мм для предотвращения попадания шлама из чехлов в электролит;

9) не допускается применения приспособлений, применяемых для цинкования, кадмирования, черного никелирования и других покрытий в ваннах никелирования. Рекомендуется применять для никелирования приспособления, которые не используются для нанесения других покрытий. Указанное ограничение невыполнимо при декоративном хромировании деталей в автоматических линиях. В этом случае конструкции приспособления, способ и материал изоляции должны обеспечивать хорошую промываемость приспособлений, отсутствие полостей, карманов, пористости изоляции, где могли бы задерживаться остатки электролитов ванн меднения, хромирования и других растворов, применяемых при декоративном хромировании деталей.

Особенность эксплуатации электролитов никелирования — необходимость поддержания высокой химической и физической чистоты электролитов. Это особенно важно для электролитов блестящего никелирования.

Для обеспечения надежной работы все электролиты блестящего никелирования должны, как указывалось выше, непрерывно фильтроваться, непрерывно или периодически подвергаться селективной очистке, периодически очищаться химическим способом.

Химическая очистка растворов от органических и неорганических примесей производится, как правило, 1 раз в месяц.

Оборудование для никелирования должно обеспечивать возможность непрерывной фильтрации электролитов со скоростью 1—2 объема в час и проведение селективной очистки для удаления вредных металлических примесей.

Эксплуатация электролитов блестящего и многослойного никелирования требует высокой технологической культуры.

Все подготовительные операции, предшествующие процессу трехслойного никелирования (обезжиривание, травление, декапирование, нанесение медного подслоя, промывки и т. д.), проводятся в обычном порядке, однако с особой тщательностью.

Особое внимание должно быть уделено подготовке к покрытию пустотелых деталей, а также других деталей сложного профиля, с тем чтобы полностью была исключена возможность загрязнения ванн никелирования, предназначенных для нанесения шпнжего и среднего никелевых слоев.

Необходимо также отметить, что при трехслойном никелировании для обеспечения зеркального блеска никелевой поверхности больше внимания следует уделять механической подготовке поверхности основы. Это требование обусловлено тем обстоятельством, что зна-

челюстью долю общей толщины трехслойного никеля составляют полублестящие нижний и средний слои.

Монтаж деталей на подвесочные приспособления и конструкция последних должны обеспечить расположение деталей, учитывающее несколько пониженную рассеивающую способность электролитов двухслойного никелирования, а также необходимость обеспечения непрерывного электрического контакта в условиях интенсивного воздушного барботажа электролитов.

Сжатый воздух, применяемый для барботажа ванн, необходимо тщательно очистить от возможных следов компрессорного масла и от механических загрязнений из системы воздухопровода. Установки для очистки или воздухоудки должны быть сооружены в непосредственной близости от крупных гальванических ванн с тем, чтобы избежать подачи уже очищенного сжатого воздуха по металлическим трубопроводам.

Конструкция барботеров должна обеспечивать равномерное перемешивание электролитов, а также полное размешивание частиц наполнителя, осевших на дно ванн после перерывов в работе.

Нагревательные элементы ванн (если они выполнены из металла) следует по возможности максимально изолировать от земли и разделить от работающей части ванн токопроводящим материалом во избежание непроизводительных потерь осаждающегося никеля и соблюдения нужной толщины осадков. Нежелательно применение свинцовых и стальных труб для изготовления нагревательных элементов. Лучше всего для этой цели использовать титан.

Чехлы для анодов должны быть изготовлены из достаточно плотного материала, лучше всего из пропиленовой ткани. В случае применения хлориневой ткани следует пользоваться двойными чехлами, особенно в нефилтруемых ваннах, содержащих наполнитель, предназначенный для осаждения верхнего слоя. Применение хлопчатобумажной или шерстяной ткани не допускается. Анодные чехлы должны плотно завязываться в верхней части, чтобы исключить свободный обмен электролита из чехлов в ванну при колебаниях его уровня.

Аноды не реже 1 раза в неделю должны осторожно выниматься из ванн и промываться с помощью щеток. Одновременно должны промываться в соляной кислоте и в воде анодные чехлы.

Рекомендуется крепление анодов на штангах осуществлять посредством титановых крючков. Ни в коем случае не допускается применять стальные крючки, в случае неизбежности их использования их необходимо периодически покрывать толстым слоем электролитического никеля.

Следует особо отметить, что высокая коррозионная стойкость двух- и трехслойных никелевых покрытий полностью базируется на сложном электрохимическом механизме, проявляющемся избирательным растворением в коррозионной среде отдельных никелевых слоев, что, в свою очередь, обеспечивает строго определенной дифференциацией состава и свойств последних. Поэтому высокая эффективность многослойных покрытий может быть гарантирована лишь при строгом соблюдении следующих специальных правил.

1. Все слои многослойного покрытия должны осаждаться при строжайшем соблюдении допускаемых технологией отклонений в концентрациях органических компонентов электролитов и режимов электроосаждения (температуры, pH и плотности тока)

2. Ни в коем случае не допускается попадания в электролит полублестящего никелирования ни малейших следов серосодержащих добавок из последующих ванн среднего и блестящего никелирования или других источников (вместе с недостаточно очищенными подвесками, при переклощении недостаточных промывных пресс-фильтров, при использовании для приготовления, очистки и переливания плохо очищенных емкостей и соединительных шлангов и т. д.). Следует помнить, что массовое содержание серы в нижнем никелевом слое не должно превышать 0,005%, в противном случае трехслойное покрытие теряет свою эффективность.

3. Следует избегать накопления в электролите полублестящего никелирования примесей посторонних металлических ионов, особенно железа, цинка, меди и других вредных примесей, также способных на обезблагораживание нижнего никелевого слоя. Поэтому электролит полублестящего никелирования рекомендуется подвергать непрерывной селективной электрохимической очистке и периодической химической очистке (при накоплении вредных примесей), а также очень интенсивной непрерывной фильтрации.

4. Необходимо обеспечить прочное сцепление всех слоев медь-(би)-триникель-хромового покрытия, что достигается соблюдением правил подготовки поверхности перед покрытием, максимальным сокращением пауз между операциями электроосаждения никеля и строгим выполнением всех намеченных промежуточных операций.

5. Регулярно проводить анализ органических добавок в электролите, памятуя, что их содержание определяет декоративные и защитные свойства никелевых покрытий.

**Анализ бутиндиола.** Концентрация бутиндиола определяется по количеству брома, присоединившегося к тройной связи.

#### Реактивы

1. Концентрированная соляная кислота (реактив).
2. Раствор тиосульфата натрия (0,1—0,01 н.).
3. Бромид-броматный раствор (2,8 г брома калия и 10 г/л бромистого калия растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 1 л).
4. Раствор йодистого калия (10%-ный).
5. Раствор крахмала (0,5%-ный).

#### Ход анализа

1. Анализируемый электролит (25 мл) вводится в коническую колбу (желательно со шлифом).
2. Добавляется 75 мл дистиллированной воды, 10 мл раствора бромидбромата и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Колба закрывается пришлифованной пробкой или стеклом и после тщательного перемешивания оставляется на 5 мин (лучше в темноте).
3. Добавляется 10 мл раствора йодистого калия, колба закрывается и хорошо перемешивается.
4. После 1—2 мин выделившийся йод титруется тиосульфатом натрия до тех пор, пока коричневая окраска переходит в желто-зеленую. Прибавляется 10—17 капель раствора крахмала и продолжается титрование до появления зеленой окраски электролита.
5. Вся процедура повторяется с использованием 25 мл электролита, не содержащего добавок, или 25 мл дистиллированной воды (холостой опыт).

Концентрация (г/л) бутиндиола определяется по формуле

$$A = \frac{28N(V_0 - V)}{V_x}$$

где  $N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;  $V_0$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;  $V$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного при титровании электролита с добавками, мл;  $V_x$  — объем электролита, взятого для анализа, мл.

Хорошие результаты также получаются при анализах меньших количеств (2—5 мл) электролита, однако титрование тогда проводится при помощи микробюретки.

**Анализ сахарина и фталимида.** Концентрацию сахарина можно определять как спектрофотометрическим, так и титрометрическим способом. Спектрофотометрическим способом необходимо воспользоваться, когда одновременно нужны результаты анализа на содержание фталимида. В других случаях может быть применена как одна, так и другая методика.

Спектрофотометрическое определение производится следующим образом. Строятся калибровочные кривые для сахарина  $\lambda=260$  и 300 нм и для фталимида при  $\lambda=300$  нм. Оптическая плотность растворов  $D$  определяется на УФ-спектрофотометре СФ-26 или другой соответствующей марки.

Для получения калибровочной кривой готовятся стандартные растворы необходимых концентраций и с ними проводятся те же самые операции, что и с анализируемым раствором (соответствующие разбавления и подкисления).

Для определения сахарина и фталимида берется 10—15 мл исследуемого электролита никелирования и подкисляется до рН 1. Для определения сахарина подкисленный электролит десятикратно разбавляется и  $D_c$  определяется при  $\lambda=260$  нм. Концентрация сахарина определяется по калибровочной кривой.

При определении фталимида электролит разбавляется пятикратно и измеряется  $D_c$  при  $\lambda=300$  нм. По калибровочной кривой (также полученной при пятикратном разбавлении) находят  $D_c$  при  $\lambda=300$  нм. Вычтя  $D_c$  из  $D_s$ , получаем концентрацию фталимида  $D_f$ , по значению которой из калибровочной кривой находим концентрацию фталимида.

Поскольку спектрофотометрическому определению сахарина частично мешают продукты его катодных превращений, то раствор никелирования перед анализом этой добавки следует обработать хлороформом при рН 5,5. Этой операцией путем экстракции удаляются продукты сахарина. Такие же манипуляции желательны проводить и при построении калибровочной кривой сахарина при  $\lambda=260$  нм.

Операцию подкисления следует проводить так, чтобы степень разбавления раствора была несущественной и не влияла на результаты определений.

Титрометрическое определение позволяет, как уже упоминалось выше, следить только за концентрацией сахарина.

Сахарин экстрагируется этилацетатом (этиловый эфир уксусной кислоты) и титруется щелочью.

#### Реактивы

1. Этилацетат марки «ч» с низким содержанием уксусной кислоты (проверяется титрованием щелочью).

2. Метиловый или этиловый спирт марки «ч».

3. Концентрированная соляная кислота «ч».

4. Раствор едкого натра (0,02 н.).

5. Раствор бромкрезолового пурпурового в метиловом или этиловом спирте (0,1% ный) — индикатор.

#### Ход анализа

1. Анализируемый электролит (50 мл) вводится в делительную воронку.

2. Добавляется 3 мл концентрированной соляной кислоты, 25 мл этилацетата и энергично встряхивается в течение 2 мин.

3. После расслоения смеси водный слой отделяется.

4. Этилацетатный экстракт в делительной воронке промывается 10 мл дистиллированной воды и сливается водный слой.

5. Операция, описанная в п. 4, повторяется.

6. Добавляется 10 мл метилового или этилового спирта и 5 капель бромкрезолового пурпурового.

7. Титруется 0,02 н. раствором едкого натра до тех пор, пока раствор окрасится в синий цвет.

8. Повторяется вышеописанный процесс с использованием 50 мл электролита никелирования без добавок (холостой опыт). При смене хотя бы одного реактива, применяемого в анализе, холостой опыт необходимо повторить.

Концентрация сахарина (г/л) определяется по формуле:

$$A_c = \frac{MNk(V - V_0)}{V_x} = \frac{183 \cdot 1,3N(V - V_0)}{50} = 4,75N(V - V_0),$$

где  $M$  — молекулярная масса сахарина — 183;  $N$  — нормальность раствора щелочи;  $k=1,3$  — коэффициент экстракции;  $V$  — объем раствора щелочи, используемого для титрования электролита с добавками, мл;  $V_0$  — объем раствора щелочи, использованного в холостом опыте, мл;  $V_x$  — объем электролита, взятого для анализа, мл.

Концентрация натриевой соли сахарина (г/л):

$$A_c = \frac{205 \cdot 1,3N(V - V_0)}{V_x} = 5,3N(V - V_0),$$

где 205 — молекулярная масса натриевой соли сахарина.

Анализ можно проводить и с меньшим количеством электролита. Удовлетворительные данные можно получить при использовании 10—15 мл пробы раствора.

**Анализ нафталиндисульфокислоты.** Дисульфонафталиновую кислоту осаждают солянокислым бензидином, предварительно отделив сульфаты хлористым барием. Осадок помещают в колбу с водой, встряхивают и титруют NaOH.

#### Реактивы

1. Солянокислый бензидин (20 г реактива растворить в 25 мл соляной кислоты плотностью 1,19 и разбавить водой до 1 л).

2. Хлористый аммоний.

3. Раствор хлористого бария (10%-ный).

4. Раствор едкого натра (0,1 н.).

5. Раствор фенолфталеина (1%-ный).

#### Ход анализа

25 мл электролита отобрать в стакан емкостью 500 мл, разбавить водой до 100—150 мл, добавить 10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нагреть до кипения и осадить сульфаты 10%-ным раствором  $\text{BaCl}_2$ . После нагрева-

ния в течение 5 мин дать осадку отстояться в течение 2—3 ч. Раствор отфильтровать и осадок промыть горячей водой. Затем к нагретому до кипения фильтрату прилить 40 мл солянокислого бензидина для осаждения дисульфонафталиновой кислоты, кипятить в течение 3—5 мин и оставить стоять на ночь. Осадок отфильтровать через плотный фильтр и промыть холодной водой до исчезновения кислой реакции.

Промытый осадок поместить в коническую колбу емкостью 500 мл, подлить 300 мл воды, нагреть до кипения и титровать 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающего розового окрашивания.

Расчет концентрации дисульфонафталиновой кислоты производить по формуле

$$A = \frac{V_0,0144k1000}{V_x},$$

где  $V$  — объем NaOH, затраченный на титрование, мл; 0,0144 — теоретический титр 0,1 н раствора NaOH, выраженный в граммах дисульфонафталиновой кислоты;  $k$  — поправочный коэффициент к нормальности раствора NaOH;  $V_x$  — навеска электролита, мл.

**Анализ формалина.** Метод основан на окислении формальдегида в щелочной среде йодом до муравьиной кислоты (йодометрический метод). Избыток йода оттитровывают тиосульфатом натрия.

#### Реактивы

1. Раствор йода (0,1 н).
2. Раствор едкого натра (10%-ный).
3. Раствор серной кислоты (1 н).
4. Раствор тиосульфата (0,1 н).
5. Раствор крахмала (1%-ный).

#### Ход анализа

25—50 мл электролита поместить в коническую колбу емкостью 250 мл, добавить воды до 100 мл. из бюретки 25 мл 0,1 н раствора йода и 10% NaOH до слабо-желтого окрашивания (при этом выпадает гидрат окиси никеля). Закрывать колбу пробкой или стеклом и дать постоять 15—20 мин. Затем добавить 1 н  $H_2SO_4$  до растворения гидрата окиси никеля и еще 15 мл избытка. Выделившийся свободный йод титровать 0,1 н раствором тиосульфата в присутствии крахмала до синего окрашивания.

Параллельно провести холостой опыт с тем же количеством реактивов и индикатора.

Расчет содержания формальдегида (г/л) производить по формуле

$$A = \frac{(V_0 - V)0,0015k1000}{V_x},$$

где  $V_0$  — объем 0,1 н, раствора  $Na_2S_2O_3$ , затраченное на титрование холостого опыта, мл;  $V$  — объем 0,1 н, раствора  $Na_2S_2O_3$ , затраченное на титрование навески электролита, мл; 0,0015 — теоретический титр 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , выраженный в граммах формальдегида;  $V_x$  — навеска электролита, мл;  $k$  — поправочный коэффициент к нормальности раствора  $Na_2S_2O_3$ .

## 15. Никелирование в гальванических ваннах барабанного и колокольного типа

Технологические процессы получения электролитических покрытий на деталях в барабанных ваннах широко распространены в промышленности, так как характеризуются значительно меньшей трудоемкостью, чем процессы осаждения покрытия в стационарных ваннах. Однако, особенности процесса, протекающего в барабанной ванне, обусловленные непрерывным перераспределением тока и потенциала между отдельными покрываемыми деталями и по поверхности каждой детали, настолько специфичны, что не позволяют распространять на него закономерности, известные для стационарных ванн.

Условия нанесения покрытий в барабанных ваннах изучались Б. И. Гендлером. Им было показано, что наблюдаемое в барабанных ваннах снижение выхода по току по сравнению с покрытием деталей на подвесках обуславливается тремя факторами: истиранием покрытия в процессе его осаждения, химическим и электрохимическим растворением покрытия и биполярным эффектом.

В зависимости от вида покрытия, типа электролита, конструкции барабана и режимов осаждения вклад этих факторов в износ покрытия различен.

Исследование влияния основных факторов на скорость осаждения и равномерность покрытия деталей в барабанной ванне показало следующее.

1. Увеличение коэффициента загрузки способствует получению более равномерного покрытия. Наибольшая равномерность достигается при коэффициенте загрузки барабана 45—50%.

2. Степень перфорации барабана не оказывает значительного влияния на равномерность распределения металла при одной и той же средней плотности тока. В то же время степень перфорации оказывает существенное влияние на падение напряжения на ванне при постоянной силе тока. Оптимальной является степень перфорации 20—25%.

3. С увеличением скорости вращения барабана повышается равномерность осаждения покрытия, но одновременно усиливается износ покрытия за счет истирания, коррозии, биполярного эффекта, причем в зависимости от конфигурации деталей действие этих факторов может проявляться в различной степени. Наиболее равномерное покрытие получается при частоте вращения барабана 9—15 об/мин.

4. Состав электролита оказывает заметное влияние на равномерность распределения металла. Чем больше рассеивающая способность электролита, тем равномернее осаждается покрытие, аналогично тому, как это имеет место в стационарных ваннах.

5. При покрытии деталей в барабанной ванне снижение средней плотности тока способствует получению более равномерного покрытия. Однако, с технико-экономической точки зрения применение низких значений средней плотности тока в большинстве случаев нецелесообразно.

6. Конфигурация деталей сказывается на равномерности покрытия. Чем меньше количество загружаемых деталей содержится в единице объема, т. е. чем меньше отношение суммарной поверхности деталей к единице объема, тем более равномерным становится покрытие.

**Таблица 25.** Неполадки в процессе блестящего никелирования в ваннах барабанного типа и способы их устранения

Наблюдаемые неполадки	Возможные причины	Способы устранения
Покрyтие имеет слабый блеск по всей поверхности	1. Недостаточное содержание блескообразователей 2. Несоответствующее значение pH электролита	1. Добавить в электролит блескообразователи 2. Откорректировать pH
Покрyтие имеет темный цвет, а также серые и темные пятна	Электролит содержит вредные металлические примеси	Провести селективную очистку электролита
Наросты, шероховатость	1. Плохая промывка деталей, низкая температура 2. Дырявые анодные чехлы 3. Механические загрязнения 4. Большое содержание железа	1. Улучшить промывку деталей, повысить температуру 2. Проверить анодные чехлы 3. Провести фильтрацию электролита 4. Провести селективную очистку
Хрупкость	1. Органические загрязнения 2. Пониженное содержание сахарина	1. Очистить электролит от загрязнений 2. Откорректировать раствор сахаринном
Слабое выравнивание	Недостаточное содержание бутиндиола	Проверить и откорректировать содержание бутиндиола
Малая скорость электроосаждения никеля	Заниженное значение pH раствора	Откорректировать pH электролита

Процесс электроосаждения никеля в барабанных и колокольных ваннах отличается большей плотностью анодного тока по сравнению с катодной плотностью тока; временными перерывами электролиза при вращении барабана (колокола) и размыкании контактов; малым соотношением объема электролита никелирования и общей площади покрываемой поверхности; более интенсивным расходом блескообразующих добавок по сравнению со стационарными ваннами.

Все это затрудняет прямое применение электролитов никелирования, используемых в стационарных ваннах.

Тем не менее на многих предприятиях практически применяются для никелирования в барабанах и колоколах те же электролиты, что и для стационарных ванн.

Как правило, электролиты для барабанных и колокольных ванн отличаются от электролитов стационарных ванн пониженной концентрацией ионов никеля, так как предельные плотности тока в колоколах и барабанах не достигаются.

Кроме того, в ванны этого рода почти всегда вводятся электропроводящие соли, которые обуславливают повышение тока в ванне,

а следовательно, и скорость осаждения. К таким солям относятся сернокислые натрий и магний, хлористый аммоний и др.

В Институте химии и химической технологии АН Литовской ССР разработан специальный электролит для блестящего никелирования в барабанных и колокольных ваннах (А. с. 206263, СССР). Электролит обладает высокой электропроводностью. Получаемые осадки никеля характеризуются малыми внутренними напряжениями и высокой твердостью и сильным блеском.

Электролит имеет следующий состав (г/л): сернокислый никель семиводный — 120—180, борная кислота — 30—40, хлористый аммоний — 20—30, сахарин — 0,8—1,0, барбитуровая кислота — 0,03—0,09, 1,4-бутиндиол (100%) — 0,3—0,5, pH электролита — 3,5—5,8, температура — 20—60°C. Катодная плотность тока — 0,3—0,8 А/дм<sup>2</sup>, напряжение на клеммах ванны — 10—18 В, скорость осаждения покрытия 0,10—0,20 мкм/мин.

Учитывая износ (см. выше) никеля при вращении деталей в барабане или колоколе, при определении времени покрытия расчетное время необходимо увеличить на 15—20%.

Назначение компонентов, входящих в состав электролита, а также их анализ и корректировка, за исключением хлористого аммония и барбитуровой кислоты, такие же, как для электролита блестящего никелирования стационарных ванн.

Хлористый аммоний повышает электропроводность раствора и предотвращает пассивацию никелевых анодов. Корректируется по концентрации ионов хлора одновременно с корректировкой по никелю. Барбитуровая кислота является основным блескообразователем, обеспечивающим блеск при пониженных плотностях тока. Корректировка производится одновременно с сахарином по концентрации израсходованного сахарина.

Приготовление электролита, его очистка, фильтрация, проработка регенерации и т. д. осуществляются обычными методами, принятыми для растворов блестящего никелирования.

Примерные расходы органических добавок при этом следующие: сахарин — 0,015—0,020 г/А·ч; 1,4-бутиндиол (35%) — 0,10—0,22 мл/А·ч; барбитуровая кислота — 0,003—0,005 г/А·ч.

Неполадки, встречающиеся при эксплуатации электролита, и способы их устранения приведены в табл. 25. Правила работы с электролитом те же, что и с электролитом блестящего никелирования.

## 16. Покрытие черным никелем

В приборостроении, особенно оптико-механическом, довольно широко применяется черное никелевое покрытие.

Окраска черного никеля обусловлена металлическим никелем, диспергированным в массе гидроокиси цинка и сульфидов никеля и цинка.

Ориентировочно массовое содержание черного никеля (%) следующее: металлический никель — 16, гидроокись цинка — 38, сульфид никеля — 9, сульфид цинка — 36. Цвет покрытия от темно-серого до черного. Покрытие имеет невысокие физико-механические свойства и декоративность, применяется в качестве светопоглощающего

Таблица 26. Состав и режимы осаждения электролита для черного никелирования

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита	
	1	2
<i>Компоненты, г/л</i>		
Хлористый никель шестиводный	—	70—90
Сернистый никель семиводный	40—50	—
Сернистый цинк семиводный	20—30	—
Хлористый цинк	—	30—40
Роданистый калий	25—35	15—25
Сернистый аммоний	12—18	—
Хлористый аммоний	—	30—40
<i>Режим осаждения</i>		
pH	4,5—5,5	4,8—5,2
Температура, °C	18—25	30—40
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,1—0,2	0,3
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,05	0,15
Продолжительность осаждения, мин	30—40	15—20
		6—10

Коррозионная стойкость покрытия определяется подслоем, нанесенным под черный никель.

При осаждении черного никеля рекомендуется предварительное нанесение никелевого подслоя.

Толщина слоя черного никеля находится в пределах 0,5—1,0 мкм.

В табл. 26 приведены состав и режимы осаждения черного никеля.

При никелировании рекомендуется производить качание катодной штанги (амплитуда 10—40 мм, частота колебаний — 50—60 в минуту).

В качестве анодов используется сталь типа 12Х18Н9Т вперемжку с никелем. При нанесении черного никеля из электролита 2 вначале в самом электролите проводится анодная обработка в течение 6—9 мин при  $i_a = 0,5$  А/дм<sup>2</sup>, затем производится переключение полюсности с анода на катод.

Черные никелевые покрытия, полученные в электролите 2, обладают более высокими физико-механическими свойствами.

Электролит черного никелирования готовится путем последовательного растворения солей в дистиллированной или деминерализованной воде.

Для этого в рабочую ванну наливают на 3/4 воды, нагревают до 50—60°C и при перемешивании, добавляя небольшими порциями, растворяют рассчитанные массы солей в порядке, указанном в рецептуре.

Каждую последующую соль добавляют только после растворения предыдущей. После растворения всех солей объем раствора доводят водой до заданного и тщательно перемешивают. После фильтрации раствор подвергают химическому анализу.

Корректирование проводят по данным химического анализа. При значении pH раствора более заданного корректирование производят 10%-ным раствором серной кислоты, при значении pH менее рецептурного, корректировка производится добавлением (при тщательном перемешивании) 25%-ного раствора аммиака.

Удаление некачественного черного никелевого покрытия производят в разбавленной (1:1) соляной кислоте при 18—25°C в течение 2—4 мин.

## 17. Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают из суспензий, представляющих собой электролиты с добавкой определенного количества высокодисперсного порошка. При наложении электрического тока на поверхности покрываемого изделия осаждается металл и частицы порошка, которые цементируются осаждаемым металлом [15].

Процесс осаждения КЭП обычно проводят при непрерывном перемешивании суспензии, при этом частицы порошка постоянно находятся во взвешенном состоянии, и осаждение происходит быстрее.

В качестве осаждаемых порошков применяют тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды, силициды, графиты, абразивные материалы и смазочные вещества

Никель чаще всего служит основой для КЭП, так как он обладает средством большинству частиц применяемых порошков и легко образует с ними покрытия.

КЭП на основе никеля характеризуется отличными физико-механическими свойствами: высокими твердостью и прочностью, хорошим внешним видом и стойкостью к коррозии.

Для получения КЭП используются в основном два электролита: электролит Уоттса и сульфаминовый.

КЭП на основе никеля можно подразделить на несколько видов.

**Износостойкие и жаропрочные покрытия.** Композиции, содержащие бориды, нитриды, силициды и др. и полученные путем соосаждения этих частиц с никелем, обладают высокими твердостью, износостойкостью, жаростойкостью и используются в различных отраслях промышленности [15].

Процесс получения износостойких композиционных покрытий Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni—SiC—Лимеда-НИК разработан в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР.

Покрытия, полученные по указанной технологии, обладают высокой износостойкостью при трении в паре с металлом.

**Покрытия с повышенной коррозионной стойкостью.** Этот тип КЭП на основе никеля подробно описан в гл. 13. К этому типу КЭП относятся сил-никель, двухслойный никель с наполнителем.

**Покрытия с абразивными свойствами и алмазный инструмент.** Одним из ранних применений КЭП было изготовление абразивного инструмента. Еще в 1951 г. был получен патент на способ получения алмазного инструмента, который заключается в закреплении частиц алмазного порошка диаметром 100—150 мкм никелем.

Процесс нанесения алмазно-гальванических покрытий включает два основных этапа: на первом происходит прикрепление алмазных зерен к поверхности катода; на втором — закрепление их на требуемую высоту путем электроосаждения дополнительного слоя металлической связки.

Электрохимический способ изготовления алмазного инструмента прост, не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Преиму-

щества этого способа предопределили его широкое использование для изготовления алмазного инструмента.

Разработка процессов изготовления алмазного инструмента и необходимого оборудования в нашей стране в основном проводилась сотрудниками Института сверхтвердых материалов АН УССР. Имеются три метода, которые могут быть использованы для изготовления алмазного инструмента:

1) взмучивание алмазного порошка, находящегося в электролите гальванической ванны, в результате часть зерен достигает поверхности инструмента и осаждается на ней;

2) периодическое нанесение алмазного порошка сверху на рабочую поверхность через слой электролита;

3) стационарное размещение алмазных зерен по всему профилю инструмента в приспособлении, которое позволяет сосредоточить их непосредственно в зоне закрепления.

Алмазный порошок малой зернистости (63/50, 80/63, 100/80) вносится часто непосредственно в гальваническую ванну из расчета 20—25 карат на 1 л электролита, периодически взмучивается и, оседая на поверхности изготавливаемого инструмента, закрепляется слоем электролитического никеля.

Алмазные порошки зернистостей 125/100 и выше из-за трудности поддержания в электролите во взвешенном состоянии наносятся на инструмент отдельными порциями в процессе непрерывного электроосаждения никеля. После прихватывания алмазного порошка на той части поверхности инструмента, где он был нанесен, производится поворот детали на определенный угол, после чего все операции повторяются. Подобные циклы повторяются до получения сплошного алмазного слоя по всему профилю инструмента.

Окончательное закрепление алмазов никелем производится в электролите (г/л): сернокислый никель семиводный — 200, хлористый никель шестиводный — 30, борная кислота — 20, паратолоулсульфамид — 2, кумарин — 1, формалин — 0,02 мл/л, моющее средство «Прогресс» — 0,5 [2].

Температура электролита 40—50°C, pH 4,8—5,2. В зависимости от размеров алмазов выбирается продолжительность электроосаждения, обеспечивающая прочное закрепление алмазов и необходимое выступление алмазных зерен.

Наиболее перспективным является третий метод, который позволяет при помощи специальных приспособлений заполнить все пространство непосредственно вокруг инструмента алмазом, что обеспечивает возможность его закрепления одновременно на всей поверхности инструмента.

Затем приспособление с алмазом, представляющее собой каркас, обшитый неэлектропроводной диафрагмой (ткань хлорин, бейтинг и др.), в котором размещаются алмазы, вынимается из ванны и производится окончательное закрепление алмазов на поверхности инструмента.

Для изготовления алмазного инструмента применяется и метод гальванопластики. По этому методу алмазные зерна с помощью электроосажденного никеля закрепляются на форме-заготовке, представляющей собой зеркальную копию профиля будущего инструмента.

После нанесения алмазов форма, которая обычно изготавливается из алюминиевого сплава, вытравливается.

Процесс нанесения алмазно-гальванического слоя практически можно осуществлять на обычном оборудовании, используемом в гальваническом производстве.

В Институте сверхтвердых материалов АН УССР разработано оборудование, специально приспособленное для нанесения алмазно-гальванических покрытий: установка УГИ-1, УГИ-2, УГИ-3. Это оборудование учитывает все специфические особенности изготовления алмазного инструмента электролитическим методом.

Установка УГИ-1 представляет собой металлический каркас со встроенными в него шестью ваннами, в которых осуществляется подготовка поверхности и нанесение алмазного слоя. Размер основных ванн — 300 × 400 × 500 мм.

Установки УГИ-2 и УГИ-3 предназначены для нанесения алмазно-никелевого слоя на инструмент диаметром до 400 мм.

Установка УГИ-2 предназначена только для проведения подготовительных операций, в установке УГИ-3 осуществляется нанесение алмазного слоя. Установка имеет три ванны.

## 18. Никелирование отдельных металлов и сплавов

Для никелирования коррозионно-стойких сталей типа 10Х3, 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и им подобных имеется ряд составов и технологических схем. Надежные результаты дает предварительное никелирование коррозионно-стойких сталей. Оно осуществляется в растворе, содержащем хлористый никель шестиводный (200—250 г/л) и соляную кислоту (50—100 г/л). Детали предварительно выдерживаются в растворе без тока 0,5—1,0 мин, затем производится никелирование в этом же растворе в течение 5 мин при плотности тока  $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$ . Первоначальный толчок тока, в 1,5 раза превышающий рабочую плотность тока, первые 30 с способствует лучшему сцеплению никеля со сталью. Температура раствора при этом составляет 15—30°C, аноды — никелевые.

После никелирования в указанном электролите детали промываются и завешиваются под током в ванну обычного никелирования для осаждения нужной толщины покрытия.

Осаждение металлических покрытий на алюминий и его сплавы затрудняется вследствие наличия на его поверхности окисной пленки и сильно отрицательного значения потенциала, что приводит к контактному выделению металлов из электролита в момент погружения в него алюминия.

Эти обстоятельства делают невозможным, применяя обычные приемы гальванотехники, осадить на алюминий и его сплавы металлические покрытия, прочно сцепленные с основой.

Для нанесения покрытий, имеющих хорошую адгезию с алюминием и его сплавами, используется несколько методов [4, 6]:

1) предварительное нанесение тонкой пленки металла, осажденного контактным способом;

2) предварительное оксидирование;

3) непосредственное осаждение покрытий из электролитов, модифицированных с учетом специфических электрохимических свойств алюминия.

Тщательная подготовка поверхности металла перед нанесением покрытия должна предшествовать специальным видам подготовки поверхности, которые были указаны выше.

Подготовка поверхности включает операции термообработки, обезжиривания, травления, активирования. Предварительная термообработка предназначена для снятия внутренних напряжений в металле и удаления газов, сорбированных его поверхностным слоем. В зависимости от марки сплава она проводится при температурах 200—350 °С. Продолжительность термообработки может колебаться от 2 до 8 ч. Температура термообработки должна выбираться с таким расчетом, чтобы не уменьшить твердости основного металла.

Обезжиривание, травление производится в обычно применяемых при обработке алюминия растворах; часто эти операции совмещаются и проводятся в одном растворе.

Активация также выполняется в широко известных для обработки алюминия растворах: азотной кислоте (1:1) — для сплавов, не содержащих кремния, и смеси азотной и плавиковой кислот (3:1) — для кремнийсодержащих сплавов алюминия. В ряде случаев второй раствор или его модификации используются для активации и деформированных сплавов, так как в этом случае образуется более мелкозернистая светлая поверхность, которая обеспечивает прочное сцепление ее с покрытием.

При осаждении на детали из алюминия и его сплавов никеля (химическим и электрохимическим путем) на ряде предприятий в качестве подготовительной операции используют струйную абразивную обработку, обеспечивающую высокую прочность сцепления покрытий с основой.

Термообработка после осаждения покрытий является операцией, повышающей прочность сцепления. Поэтому проведение ее весьма желательно. При термообработке снимаются внутренние напряжения в осадках и удаляется сорбированный водород с поверхности и в порах покрытий, создаются термодиффузионные слои покрываемого металла с алюминием в пограничной зоне.

Одновременно происходит проверка качества покрытия. Отсутствие вздутий, отслаивания после прогрева свидетельствует о прочности сцепления покрытий. Температура прогрева 180—200 °С, продолжительность 1—1,5 ч.

Контактное осаждение цинка наиболее распространенный и универсальный метод. Для формирования на алюминии контактно осаждаемой металлической пленки используется ряд металлов, но наиболее широко практическое применение находит цинк, который осаждают из щелочных растворов.

При гальваническом осаждении металлов наиболее прочное сцепление образуется при предварительном контактном нанесении более тонких, плотных и сплошных цинковых осадков. Чем выше концентрация щелочи, тем меньше осадок цинка.

Способ цинкатого цинкования пригоден как для деформированных, так и для литейных сплавов.

Контактное осаждение можно вести в одном из двух растворов (табл. 27).

Рекомендуется обработку производить дважды с промежуточным снятием первого слоя цинка в растворе азотной кислоты (1:1). В описанные растворы часто вводят модификаторы: сульфид натрия (0,5—5 г/л), сегнетову соль (10—20 г/л), нитрит натрия (1 г/л), которые обеспечивают образование более плотного и компактного слоя цинка.

Таблица 27. Состав и режим осаждения растворов для контактного осаждения цинка

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита	
	1	2
<i>Компоненты, г/л</i>		
Окись цинка	90—100	25—40
Едкий натр	450—500	120—130
<i>Режим осаждения</i>		
Оптимальная температура, °С	15—30	15—30
Продолжительность обработки, мин	0,1—1,0	0,15—1,0

Второй раствор рекомендуется применять для литейных сплавов, так как он более разбавленный и легче отмыть щелочь с поверхности и в порах, тем самым обеспечивая более высокую надежность последующего покрытия.

Наиболее распространенный способ нанесения никеля после обработки в цинкном растворе состоит в последующем меднении в цианистом электролите, у которого рН не должно превышать 10, а концентрация свободного цианида 4 г/л [6]. Загрузку деталей осуществляют под током и в первые 2 мин электроосаждение ведется при повышенной в 2 раза плотности тока. Лучшие результаты получаются при применении электролитов, содержащих сегнетову соль. Толщина осажденного слоя меди должна быть не менее 1,5 мкм и не более 2,5 мкм. По слою меди наносится никелевое покрытие обычным путем.

Возможно осаждение медного подслоя и из пирофосфатного электролита меднения, при этом нагрузка деталей производится под током и применяется толчок тока в начале осаждения.

Способ контактного осаждения пленки сплава цинк-никель разработан в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР (А. с. 336375, СССР) под фирменным названием «Лимеда А1».

При обработке деталей в растворе борфторидов никеля и цинка происходит контактное осаждение бинарного сплава цинк-никель с массовым содержанием никеля около 40%.

Для повышения стойкости осадка детали подвергают кратковременной катодной поляризации в том же растворе.

Раствор для осаждения сплава методом контактного вытеснения обладает высокой стабильностью и прост по составу. В 1 л раствора до первой корректировки можно обработать до 3 м<sup>2</sup> поверхности.

Раствор для формирования цинк-никелевой пленки на алюминии и его сплавах, включая литейные, содержит (г/л): фторбората цинка — 40, фторбората никеля — 200, фторбората аммония — 40, рН раствора 4,0—4,2. Детали выдерживают в растворе в течение 20—30 с при температуре 20 °С. Для повышения прочности пленки сплава рекомендуется, не выгружая детали из ванны, включать их в качестве катода и при плотности тока 1,0—4,5 А/дм<sup>2</sup> в течение 0,5—1,0 мин вести электроосаждение.

Для приготовления 1 л раствора в 0,5 кг 40%-ного HF растворяется 180 г Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>. Борная кислота добавляется по частям, и раствор охлаждается во избежание перегрева и выпаривания HF. В борфтористоводородной кислоте растворяется 13,6 г окиси цинка,



затем во избежание слишком сильного вспенивания по частям растворяется 102 г углекислого никеля. Если он полностью не растворяется, то добавляется борфтористоводородная кислота до полного растворения. Затем растворяется углекислый аммоний в количестве 19 г. Корректировка pH осуществляется борфтористоводородной кислотой.

С. Я. Грилихес с сотрудниками [4] модифицировал несколько этот раствор, вводя в него 0,5 г/л синтанола ДС-10, что повысило стабильность получаемых результатов.

Оксидирование в фосфорной кислоте создает возможность непосредственного осаждения никеля на оксидную пленку без проведения какой-либо последующей обработки. Окисные пленки, полученные при оксидировании в фосфорной кислоте, тонкие и отличаются повышенной равномерной пористостью с размерами пор, несколько большими, чем в окисных пленках, полученных в других электролитах.

При нанесении гальванических покрытий металл осаждается внутри пор пленки, поэтому электроосажденный слой отличается хорошим сцеплением с покрываемой поверхностью.

Рекомендуется для предварительного оксидирования раствор содержащий 350—670 г/л ортофосфорной кислоты (ГОСТ 9.047—75). Температура оксидирования 15—30°C, анодная плотность тока  $i_a = 1 \text{ А/дм}^2$ , продолжительность оксидирования 5—10 мин, напряжение 12—15 В, катоды свинцовые или из нержавеющей стали.

Концентрация фосфорной кислоты не оказывает значительного влияния на размеры пор, поэтому хорошие результаты получаются в весьма широком диапазоне концентраций фосфорной кислоты в электролите.

При никелировании окисная пленка должна быть покрыта очень быстро, так как ее растворимость в электролитах велика. Никель следует наносить на оксидированную поверхность при повышенной плотности тока, а загрузку деталей в ванну производить под током.

В процессе электроосаждения металла на оксидированную поверхность вначале появляется неметаллическое покрытие темного цвета, которое в дальнейшем приобретает вид обычного металла.

На оксидированную поверхность лучше всего осаждается никель из обычных электролитов, а также медь из пирофосфатных электролитов.

Осаждать никелевое покрытие на алюминий и его сплавы необходимо при повышенной начальной плотности тока, снижая ее через 5—6 мин до нормального значения, pH раствора рекомендуется поддерживать равной 5,6—5,8 во избежание растворения окисной пленки в электролите.

Ю. Я. Лукомским было предложено новое направление в технологии осаждения металлов на алюминий и его сплавы, предусматривающее непосредственное электроосаждение металлов на алюминий и его сплавы без нанесения пленки контактно-осажденного металла или оксидирования основы.

В своих работах Ю. Я. Лукомским было показано, что прочное сцепление с основой может быть получено при исходном активном состоянии алюминия в условиях последующего катодного активирования его поверхности. Для подавления контактного обмена в электролит вводят окислители. При катодном активировании вся поверхность алюминиевого катода принимает активное участие в электроосаждении, что позволяет получать покрытия, обладающие

высоким качеством сцепления, низкой пористостью и уменьшает отрицательное влияние водорода на процесс электроосаждения металлов.

Разработанный процесс практически не чувствителен к составу покрываемого сплава.

Для непосредственного никелирования алюминия и его сплавов применяют (ГОСТ 9.047—75) электролит следующего состава (г/л):

Серникоислый никель семиводный . . . . .	180—200
Серноислый натрий . . . . .	40—60
Борная кислота . . . . .	25—40
Фтористый натрий . . . . .	1,5—2,5
Хлористый натрий . . . . .	1,5—2,5
Надсерноислый калий . . . . .	1—3

Температура электролита 45—55°C; катодная плотность тока 1—2 А/дм<sup>2</sup>; pH раствора 4—5. Скорость осаждения никеля из электролита 0,2—0,4 мкм/мин.

Для увеличения прочности сцепления покрытия рекомендуется после никелирования проводить термообработку при температуре 250—300°C в течение 0,5—1,0 ч.

Химическое никелирование алюминия и его сплавов производится как для нанесения непосредственно никелевого покрытия на детали из алюминия и его сплавов, так и для нанесения никелевого подслоя, по которому затем уже наносятся специальные или декоративные покрытия.

Общая подготовка поверхности описана выше.

Необходимость нанесения покрытий на поверхность титана и его сплавов обусловлена в основном функциональными целями. Никелирование или меднение позволяют повысить электропроводность, улучшить паяемость, снизить переходное сопротивление и т. д.

Электроосаждение металлов на титан и его сплавы сопряжено со значительными трудностями, так как его поверхность покрыта трудноудаляемой окисной пленкой, которая легко восстанавливается на воздухе, в воде и в различных растворах. В процессе электролитического осаждения металла в титан легко диффундирует водород.

Гальванические покрытия наносятся на детали из титановых сплавов, прошедшие специальные операции активирования поверхности (гидридную обработку или контактное никелирование).

На прочность сцепления покрытия с поверхностью деталей из титановых сплавов большое влияние оказывают режимы предварительной обработки поверхности.

Детали, подлежащие покрытию, следует изготавливать из полуфабрикатов, прошедших полный отжиг. Появление на поверхности деталей прижогов, изменение химического и фазового состава титановых сплавов вследствие нарушения режимов механической обработки приводит к ухудшению прочности сцепления покрытия с основой.

Режимы гидридной обработки, рекомендованные ГОСТ 9.047—75, приведены в табл. 28.

Рекомендуется перед гидридной обработкой проводить пескоструйную. Шлифованные детали перед гидридной обработкой подвергать травлению в растворе следующего состава (г/л): соляная

Таблица 28. Гидридная обработка титана и его сплавов

Марка титана или его сплава	Концентрация раствора, г/л			Режим обработки	
	Соляная кислота	Серная кислота	Пиронитроанилин	Температура, °С	Продолжительность, мин
BT1-0, BT3-1, BT5-1, BT-9, BT-14, BT-16 BT22, OT4, OT4-0	—	1360—1390	—	15—30	30—90
	1,5—10,0	900—1300	0,1—0,2	15—30	60—90
OT4-1	—	900—950	—	70—80	1—20
BT1-0, BT1-00, BT1-1	—	800—900	—	70—80	15—30
BT1-0, BT1-00, BT1-1, BT3-1, BT5-1, OT4, OT4-1	420—450	—	—	15—30	60—120

кислота (120—140), фтористый натрий (45—50). Температура раствора 15—30°C, продолжительность травления 0,5—10 мин.

Допустимое содержание титана в растворах гидрирования около 15 г/л. Обработку производят на подвесках из титана или на титановой проволоке.

На предприятиях одной из отраслей промышленности используют несколько отличную разновидность технологического процесса подготовки поверхности титана и его сплавов перед нанесением гальванических покрытий.

Процесс включает следующие основные операции (промывки не указаны): пескоструйную или гидropескоструйную обработку — электрохимическое обезжиривание — активирование (гидридная обработка) — никелирование.

**Гидридная обработка.** Детали из титановых сплавов подвергаются обработке в растворе, содержащем 430—570 г/л серной кислоты и 195—225 г/л соляной кислоты. Температура раствора 18—25°C, продолжительность обработки 30—60 мин.

Отсчет времени проводить от начала газовыделения. Скорость съема металла 2—7 мкм/ч. В 1 л раствора можно обработать 10 дм<sup>2</sup> поверхности деталей.

Для сплавов OT4, OT4-1 необходимо перед гидридной обработкой применять активирование в растворе следующего состава (г/л): соляная кислота (плотность 1,19) — 40—50, фтористоводородная кислота (40%-ная) — 25—30. Температура раствора 18—25°C, продолжительность обработки 30—45 с. Снимаемый слой 2—3 мкм.

Для деталей из сплавов BT3-1 и BT9 подготовка поверхности отличается от описанной выше. После электрохимического обезжиривания детали травят в растворе следующего состава (мл): азотная

кислота (плотность 1,4) — 500; фтористоводородная кислота (40%-ная) — 250; вода — 250. Температура 18—25°C, время травления 15—60 с. Скорость травления 5—7 мкм/мин.

После травления производится гидридная обработка в растворе, приведенном выше.

Вместо этого раствора допускается применять для гидридной обработки сплавов BT3-1 и BT9 раствор с повышенным содержанием серной кислоты (г/л):

Серная кислота . . . . .	950—1100
Соляная кислота . . . . .	15—35
Температура, °С . . . . .	18—25
Продолжительность, мин . . . . .	30—60
Скорость съема, мкм/мин . . . . .	2—5
Площадь поверхности, обрабатываемого в 1 л раствора, дм <sup>2</sup> . . . . .	10

Детали в процессе гидридной обработки приобретают цвет от серого до черного. На деталях появляется небольшое количество шлама, который перед покрытием не удаляется, так как не ухудшает прочности сцепления покрытия с основой.

Растворы для гидридной обработки составляют приливанием разбавленных водой до указанной в рецептуре концентрации и охлажденных растворов серной кислоты к разбавленным растворам соляной кислоты.

Для активации поверхности титановых сплавов BT3-1, BT9 перед электролитическим никелированием вместо гидридной обработки может применяться контактное никелирование в растворе следующего состава (г/л):

Никель хлористый шестиводный (серноокислый сернистый)	20—25
Аминоуксусная кислота (гликокол) . . . . .	20—25
Фтористый калий . . . . .	2,5—10
pH . . . . .	2,8—3,2
Температура . . . . .	18—25°C
Продолжительность никелирования . . . . .	5 мин

После проведения гидридной обработки или контактного никелирования детали никелируются, причем в первые 1—2 мин плотность тока устанавливается в 1,5—2 раза выше номинальной.

Детали, прошедшие операцию никелирования, для улучшения прочности сцепления проходят термообработку при температуре (210 ± 10)°C в течение 1 ч.

Никелирование деталей из цинковых сплавов преимущественно производится по медному подслою. Нанесение меди на детали из цинковых сплавов описано в гл. 6.

### 19. Удаление недоброкачественных никелевых покрытий

Никелевое покрытие удаляется с поверхности деталей химическим и электрохимическим способами.

**Химический способ.** Для удаления никелевого покрытия с углеродистой и нержавеющей стали рекомендуется [16] цианистый с содержанием нитроароматических соединений раствор: цианистый натрий — 120—180 г/л, нитроароматическое соединение — 60 г/л,

едкий натр — 25 г/л. Температура раствора 60—70°C. При 70°C скорость растворения никеля составляет 30—40 мкм/ч.

Так как нитроароматические и цианистые соединения разлагаются при повышенной температуре, часто целесообразней производить снятие при комнатной температуре, значительно увеличивая время снятия.

Из нитроароматических соединений рекомендуется использовать нитробензойную, нитробензолсульфовую кислоты, нитроанолин, нитрохлорбензол, нитрофенол и др.

Удаление никеля с мелких деталей лучше всего производить во вращающемся колоколе или барабане. При этом содержание нитроароматических соединений должно быть снижено до 15 г/л, остальные компоненты без изменений.

Для удаления никелевых покрытий с деталей из меди и ее сплавов, сборочных единиц, состоящих из медных и стальных деталей, рекомендуется следующий раствор: нитроароматическое соединение — 35 г/л, этилендиамин — 65 г/л. Температура раствора — 60—80°C, скорость снятия никеля в свежем растворе при 80°C составляет около 70 мкм/ч, при комнатной снижается до 6 мкм/ч.

Для удаления никеля с меди, латуни, бронзы, нейзилбера и других сплавов меди рекомендуется также кислый раствор, содержащий нитроароматическое соединение (40—70 г/л), серную кислоту плотностью 1,84 кг/м<sup>3</sup> (10% объема). Температура — 80—90°C, скорость растворения никеля при 80°C — 150 мкм/ч, при 70°C — 75 мкм/ч.

Для удаления никеля с алюминия и коррозионно-стойкой стали часто применяют азотную кислоту плотностью 1,5—1,54 кг/м<sup>3</sup>, так как оба металла пассивируются в этой кислоте. Температура раствора должна быть не более 50°C. При комнатной температуре 15 г никеля растворяется в 1 л азотной кислоты.

**Электрохимический способ.** Для снятия никеля электрохимическим способом рекомендуется [16] концентрированный раствор серной кислоты с добавками соединений, повышающими вязкость приэлектродного слоя (глицерин, этиленгликоль), ингибиторов (амин, триамиллин, трибутиламин) и повышающими электропроводность (сульфат магния) солями. Состав растворов приведен в табл. 29.

### III. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

#### 20. Свойства и основные области применения покрытий железом

Электролитическое железо — металл серого цвета, обладающий сравнительно высокой микротвердостью (1200—8000 МПа) и износостойкостью.

Процесс железнения нашел широкое применение при ремонте станков и машин с целью восстановления изношенных деталей. По сравнению с хромированием железнение имеет ряд преимуществ.

1. Скорость осаждения железа значительно выше, чем хрома, так как электрохимический эквивалент железа (1,042 г/А·ч) примерно в 3 раза больше, чем у хрома (0,324 г/А·ч).

2. Выход по току железа (80—95%) в 3—6 раз выше, чем хрома.

Таблица 29. Состав растворов и режим снятия никелевых покрытий электрохимическим способом

Компоненты, режим снятия	Номер раствора	
	1	2
<i>Компоненты</i>		
Серная кислота (плотность 1,84 кг/м <sup>3</sup> ), объемн. доли, %	60	50
Вода, объемн. доли, %	40	50
<i>Присадки (по выбору):</i>		
Глицерин или этиленгликоль, г/л	30	30
Триамид- или трибутиламин, объемн. доли, %	0,2—0,5	0,2—0,5
Сульфат магния или меди, г/л	30	30
<i>Режим снятия</i>		
Температура, °C	20—25	20—25
Напряжение, В	6	6
Материал катодов	Свинец	Свинец
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	7—10	7—10
Скорость растворения, мкм/ч	120	—

3. Можно получать толстые (более 1 мм) качественные покрытия с высокими механическими свойствами.

4. Исходные материалы для приготовления электролитов недороги, общедоступны.

5. Растворы в экологическом отношении значительно менее вредны, чем при хромировании.

Полученный осадок железа можно шлифовать, цементировать с последующей закалкой и отпуском.

Электролитическое железнение используют также для покрытия пластин твердого сплава перед соединением их наплавкой для повышения прочности их сцепления с державкой.

Железнение применяется в полиграфической промышленности для повышения износостойкости медных клише; для закрепления неметаллических материалов в инструмент, например алмазов; для замены процесса меднения в гальванопластике; для получения чистого железа и др.

#### 21. Электролиты железнения

**Сравнительная характеристика электролитов.** В гальванотехнике для получения покрытий железом в основном применяются хлористые и сернокислые электролиты, которые, в свою очередь, делятся на холодные и горячие.

Горячие электролиты значительно более производительны, однако они требуют больших расходов, связанных с подогревом раствора, вентиляцией и нуждаются в более частом корректировании.

Холодные электролиты лишены указанных недостатков. Кроме того, холодные растворы более устойчивы против окисления. Скорость наращивания железа из этих электролитов, однако, ниже, чем из горячих.

В табл. 30 приведены составы электролитов, получивших наиболее широкое промышленное применение, и режимы осаждения при железнении.

Так как соли двухвалентного железа легко окисляются на воздухе, а окисные соли подвергаются гидролизу при меньших зна-

Таблица 30. Состав и режимы осаждения электролитов железнения

Компоненты и режим осаждения	Тип и номер электролита					
	Сульфатный		Хлористый			
	1	2	3	4	5	6
<i>Компоненты, г/л</i>						
Сернистое железо семиводное	200—250	400—420	—	—	—	—
Хлористое железо четырехводное	—	—	600—650	200—250	600—650	200—300
Сернистый алюминий	—	80—120	—	—	100—120	—
Хлористый натрий	—	—	—	—	—	90—110
Хлористый калий	—	—	—	100—120	—	—
Сернистый калий	100—150	—	—	—	15—30	—
Хлористый марганец	—	—	—	—	15—30	—
Соляная кислота	—	1—1,2	2—2,5	2—3	—	2—3
Аскорбиновая кислота	—	—	—	—	0,3—0,5	—
Щавелевая кислота	2—4	—	—	—	—	—
<i>Режим осаждения</i>						
pH	2,5—3,0	1,4—1,6	—	—	2—3	—
Температура, °C	20—60	20—40	80—100	60—70	20—40	60—80
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	3—10	До 20	20—30	30—40	20—30	10—40
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—5	5—10	10—15	10—20	10—15	5—20
Выход по току, %	90—95	85—90	80—95	80—90	80—90	80—90
Микротвердость HV, МПа	500—600	350—450	180—200	500—600	500—600	500—600

Таблица 31. Состав и режим осаждения борфтористоводородных электролитов железнения

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита	
	1	2
<i>Компоненты, г/л</i>		
Борфтористоводородное железо	300	—
Борфтористоводородная кислота	1—2	—
Борная кислота	15—20	10—20
Сернистое семиводное железо	—	200—450
Борфтористоводородный калий	—	20—35
<i>Режим осаждения</i>		
pH	3,5	2—2,5
Температура, °C	—	18—60
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	—	1—10
Выход по току, %	—	60—95

торые органические кислоты, например аминокусная (гликокол), аскорбиновая и др. В хлористые электролиты для этой цели вводят также 5—20 г/л фтористого аммония.

Кроме указанных электролитов железнения можно отметить борфтористоводородные. Состав и режим осаждения двух электролитов приведен в табл. 31 [5, 9].

Наиболее перспективными являются холодные электролиты железнения, основные компоненты которых — соли железа органических сульфокислот (метилсульфатный, фенолсульфоновый и сульфосалициловый и др.). Эти электролиты неагрессивны, стойки к окислению, готовятся из доступных исходных веществ. Покрытия, полученные из этих электролитов, отличаются мелкодисперсной структурой, небольшими внутренними напряжениями, меняющимися в зависимости от режима электролиза как по величине, так и по знаку, и более высокой микротвердостью (7000—9000 МПа) и износостойкостью.

Использование новых технологических приемов — нестационарных токовых режимов, наложение постоянного магнитного или ультразвукового поля позволяет интенсифицировать процесс и изменять физико-механические свойства покрытий [5, 6].

**Покрытия сплавами на основе железа.** В настоящее время большее применение стали находить покрытия сплавами на основе железа. Для повышения твердости и износостойкости, теплостойкости, защитных и других свойств железных покрытий производят их легирование углеродом, фосфором, бором, марганцем, никелем и другими металлами.

Для получения осадков железа с содержанием углерода до 0,6% в хлористый электролит вводят 35—260 г/л или 60 г/л глицерина совместно с 30—40 г/л сахара. Осадки подвергают термической обработке: отжигу при 600—700°C, закалке при 800—900°C с охлаждением в воде и последующим отпусканием на требуемую твердость.

Железофосфорные сплавы обладают повышенной теплостойкостью, малым коэффициентом трения и повышенной износостойкостью. Один из электролитов для осаждения железофосфорного сплава имеет состав (г/л): хлористое железо четырехводное — 150—200, гипофосфит натрия — 10—15, соляная кислота до pH 0,8. При

чениях pH, чем закисные, то в электролите необходимо поддерживать определенную кислотность, что зависит от температуры раствора и применяемой плотности тока. Чем выше температура электролита и больше плотность тока, тем выше должна быть кислотность. Недостаток свободной кислоты приводит к образованию хрупких осадков.

В холодных и теплых (не выше 40—50°C) электролитах можно применять добавки, придающие буферные свойства раствору и предохраняющие его от окисления. Такими добавками являются сернистые соли аммония, алюминия, калия, марганца, а также неко-

Таблица 32. Скорость осаждения железа

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Скорость электроосаждения (мкм/ч) при выходе по току, %					
	80	85	90	92	95	98
1	10,7	11,3	12,0	12,3	12,7	13,1
3	32,1	33,9	36,0	36,9	38,0	39,3
5	53,5	56,5	60,6	61,5	63,6	65,5
10	107,0	113,0	120,0	123,0	127,0	131,0
20	214,0	226,0	240,0	246,0	254,0	262,0
30	321,0	339,0	360,0	369,0	380,0	393,0
50	535,0	565,0	600,0	615,0	635,0	655,0
60	642,0	678,0	720,0	738,0	760,0	786,0

температуре 50—60°C и катодной плотности тока 30—50 А/дм<sup>2</sup> выпадают осадки с массовым содержанием фосфора 8—10%, микротвердостью 8000—9000 МПа [6].

Осадки с массовым содержанием бора 1—1,5% можно получить из электролита следующего состава (г/л):

Хлорное железо (или сернокислое, трехвалентное)	80—120
Триэтанолламин	150—170
Трилон Б	120—140
Едкий натр	80—100
Боргидрид натрия	0,5—1,0

При температуре 70—80°C, катодной плотности тока 8—10 А/дм<sup>2</sup> осаждаются покрытия, которые после термообработки в течение 1 ч при 400°C имеют высокую износостойкость и микротвердость около 10 000 МПа [5].

В последние годы проводятся работы по осаждению КЭП на основе железа. Более подробные сведения о сплавах на основе железа приводятся в брошюре из серии «Библиотечка гальванотехника», специально посвященной осаждению сплавов.

**Серноокислые электролиты.** Серноокислые электролиты по сравнению с хлористыми обладают меньшей агрессивностью, что облегчает выбор материала ванн. Электролиты в меньшей степени подвержены окислению, но являются менее производительными.

Из серноокислых электролитов обычно получают гладкие, светлосерые осадки. Из этих электролитов выпадают осадки, обладающие хрупкостью и высокими внутренними напряжениями.

Серноокислые электролиты, как правило, работают при комнатной температуре, скорость осаждения из них при этом невелика.

Увеличение концентрации серноокислого железа до 400 г/л, введение в состав сульфата калия позволяет повысить скорость осаждения покрытия в холодном электролите железнения, улучшить качество осадков. При повышении температуры скорость осаждения из электролита резко возрастает за счет возможности ведения процесса при высоких плотностях тока без существенного снижения выхода железа по току (электролит 2 табл. 30).

**Хлористые электролиты.** Хлористые электролиты наиболее широко применяются для восстановления изношенных деталей. Из электролитов выпадают плотные мелкокристаллические осадки, имеющие высокие механические свойства. Применяют электролит с различной концентрацией хлорида железа в зависимости от требуемой производительности, твердости покрытия и его толщины (электролиты 3, 4, 6 табл. 30).

Хлористые электролиты отличаются повышенным содержанием железа, что позволяет значительно повысить допустимую плотность тока (до 60 А/дм<sup>2</sup>).

Из хлористого электролита с аскорбиновой кислотой можно получать пористые (для повышения маслостойкости) железные покрытия с микротвердостью 5500—6500 МПа. В электролите 5 (табл. 30) осаждаются пористые покрытия в широком диапазоне плотностей тока: при 20°C — в диапазоне 20—30 А/дм<sup>2</sup>, при 35°C — при 5—35 А/дм<sup>2</sup>.

В хлористом электролите можно получать гладкие, плотные и прочные осадки толщиной до 0,8—1,2 мм. Возникающая в процес-

се железнения шероховатость покрытия, рост дендритов на острых кромках деталей ограничивают получение более толстых осадков. Для получения более толстых покрытий процесс наращивания осуществляется в несколько приемов с промежуточной механической обработкой (шлифование, точение и т. д.). Скорость осаждения железа зависит от выхода по току и применяемых плотностей тока.

Работы, проведенные в Саратовском политехническом институте [11], показали, что электроосаждение железа в горячих хлористых электролитах характеризуется высоким выходом по току. Применяемые на практике плотности тока (20—60 А/дм<sup>2</sup>), температура (60—80°C) позволяют получать выход железа по току не ниже 86%.

Выход железа по току несколько увеличивается с увеличением плотности тока. Однако наблюдаемое колебание не превышает 1,5—2% при изменении плотности тока в широких пределах (от 20 до 100 А/дм<sup>2</sup>), что позволяет с большой точностью определять длительность процесса наращивания деталей.

Понижение температуры электролита от 80 до 60°C сопровождается повышением выхода железа по току на 2,5—4,0%. Осаждение железа при пониженных плотностях тока (5—10 А/дм<sup>2</sup>) характеризуется значительным снижением выхода железа по току. Скорость осаждения железа приведена в табл. 32.

Процесс железнения осуществляется обычно с растворимыми анодами, изготавливаемыми из малоуглеродистых сталей, с массовым содержанием углерода до 0,2%. При растворении анодов на их поверхности образуется нерастворимый шлам, состоящий главным образом из углерода, а также серы, фосфора и других примесей, который увеличивает сопротивление. Помимо того, шлам попадает в электролит, загрязняет его и тем самым ухудшает качество покрытий. Во избежание этого аноды необходимо помещать в чехлы из кислотостойкой ткани или отделять диафрагмой из пористой керамики.

Обычно [11] для изготовления анодных чехлов употребляется стеклоткань из щелочного стекла, так как бесщелочные стеклоткани нестойки против соляной кислоты. После изготовления чехлов их следует прокипятить в воде не менее 2 ч для удаления замазливателя, пропитывающего ткань; в противном случае электролит в течение некоторого времени будет пениться и давать рыжые и непрочные осадки. При изготовлении чехлов особое внимание следует уделять заделыванию швов, так как у краев стеклоткани нити легко выпа-

дают и образуют бахрому, поэтому необходимо, чтобы швы ткани были прочно и плотно заделаны. Для этого при шивании чехлов ткань на швах загибают 2 раза, а затем прошивают крученой нитью из стекловолокна или нитью, выдернутой из стеклянной ткани.

Процесс осаждения железа в хлористых электролитах происходит с растворимыми анодами. Скорость растворения анодов больше скорости осаждения железа на катоде и тем значительнее эта величина, чем меньше плотность тока.

Несоответствие между скоростью растворения анодов и скоростью осаждения железа на катоде является причиной постепенного накопления железа в электролите и нарушения заданной его концентрации. Однако, это увеличение концентрации хлористого железа компенсируется потерями электролита во время работы ванн железнения (фильтрование, унос электролита в вентиляцию, вынос с деталями, анодами и чехлами).

Длительные наблюдения за промышленными ваннами при их эксплуатации в две смены показывают, что накопление хлористого железа в электролите за месяц составляет 8—10 г/л [12].

**Влияние состава электролита и режимов электроосаждения на свойства покрытий.** Основные свойства электролитических осадков железа (внешний вид, твердость, пластичность) изменяются в широких пределах в зависимости от условий электролиза.

Электролитическое железнение в хлористых электролитах производится в следующем диапазоне параметров электроосаждения: содержание в электролите хлористого железа четырехводного (г/л) — 200—680; плотность тока — 5—60 А/дм<sup>2</sup>; температура электролита — 40—90°C; кислотность электролита — 0,6—5,0 г/л НСl.

В зависимости от условий электролиза изменяются и свойства получаемого осадка. Наиболее сильно влияют на свойства покрытий температура, концентрация и кислотность электролита, плотность тока. Покрытия на деталях, полученные в процессе железнения при высоких температурах, малой плотности тока и высокой концентрации электролита, имеют гладкую, бархатистую поверхность серебристо-белого цвета, темнеющую на воздухе после непродолжительного пребывания. При механических испытаниях такое покрытие оказывается мягким и пластичным.

С увеличением плотности тока бархатистость осадка уменьшается, сменяется слабым блеском и при достаточно большой плотности тока покрытие становится блестящим. Вместе с тем твердость покрытия и сопротивление разрыву увеличиваются, а пластичность уменьшается. При достаточно высокой плотности тока на покрытии появляются отдельные точечные наросты, а на краях образуются дендриты.

Шероховатость и дендриты возникают тем быстрее, чем выше плотность тока и чем ниже температура электролита.

Температура электролита оказывает обратное воздействие на свойства покрытий: понижение температуры влияет на внешний вид, твердость и другие свойства так же, как и увеличение плотности тока.

Свойства покрытий зависят также и от состава электролита. Увеличение концентрации хлористого железа в хлористом электролите приводит к снижению твердости покрытия.

Покрытия железом, полученные в хлористом электролите при 90—95°C, обладают большой пластичностью, небольшими внутренними напряжениями.

При этих же условиях в сернистых электролитах осаждаются хрупкие с большими внутренними напряжениями осадки.

При гальваническом железнении большую роль в обеспечении прочности сцепления покрытия играет правильный выбор технологического процесса покрытия.

Предварительно детали, подлежащие восстановлению, подвергают механической обработке (шлифованию, точению, обработке абразивом). После изоляции мест, не подлежащих покрытию, детали подвергают обезжириванию так же, как и при нанесении других металлов.

Перед железнением поверхность восстанавливаемых деталей активируют на аноде в растворе, содержащем серную кислоту в количестве 350—365 г/л. Температура раствора 15—30°C, продолжительность обработки 30—60 с. Анодная плотность тока для углеродистой стали 40—60 А/дм<sup>2</sup>, для чугуна — 16—20 А/дм<sup>2</sup>. Катоды — свинцовые или из коррозионно-стойкой стали.

После тщательной промывки (особенно при железнении в хлористом электролите) детали помещают в электролит железнения, где выдерживают без тока для прогрева деталей (если температура электролита выше комнатной) в течение 1—2 мин.

Начальная плотность тока не должна превышать 5 А/дм<sup>2</sup>, затем через каждые 2—3 мин плотность тока повышают так, чтобы в течение 10 мин довести ее до рабочей.

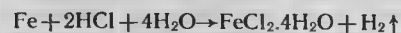
**Приготовление, корректирование и эксплуатация электролитов.** Приготовление как сернистого, так и хлористого электролитов не связано с какими-либо трудностями и выполняется либо путем растворения закисных солей железа и других компонентов в воде, либо путем травления до насыщения в соляной или серной кислотах стружки малоуглеродистой стали.

Стружку перед употреблением следует обезжирить в 10—15%-ном растворе NaOH при температуре 80—90°C, а затем промыть водой.

Приготовление хлористого электролита производится в следующей последовательности.

1. Включается вентиляция.
2. В кислотостойкую емкость (можно в ванну железнения) заливают соляную кислоту<sup>1</sup> (допускается применять техническую соляную кислоту), масса которой на 20% превышает расчетную, и добавляют затем 50% необходимого объема дистиллированной или деминерализованной воды. Важно, чтобы полученный раствор заполнил емкость (ванну) не более, чем на 2/3 ее высоты: при травлении стружки процесс протекает бурно, и если ванну заполнить больше, чем на 2/3 ее высоты, раствор будет выплескиваться.

Расчет необходимой массы кислоты и стружки производят исходя из уравнения реакции образования хлористого железа



Масса материалов, необходимых для приготовления электролитов различной концентрации, рассчитанная по данной реакции, приведена в табл. 33.

3. Включается подогрев, и раствор нагревается до 30—35°C. Перегревать раствор не следует, так как стружка травится с выделением тепла.

<sup>1</sup> Для приготовления электролита не годится ингибированная соляная кислота.

Таблица 33. Масса химикатов, необходимая для приготовления 1 л хлористого электролита железнения

Концентрация хлористого железа, г/л	Масса 1 г соляной кислоты (г/л) плотностью, кг/м <sup>3</sup>							Масса стружки, г
	1,14	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20	
200	266	248	232	220	208	196	188	56,2
300	399	372	348	330	312	294	282	84,3
400	530	496	464	440	416	392	376	112,4
500	665	620	580	550	520	490	470	140,5
600	795	744	696	660	624	588	564	168,6

Таблица 34. Плотность простых хлористых электролитов железнения при температуре 15,5°С

Плотность электролита, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, г/л	Плотность электролита, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, г/л	Плотность электролита, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, г/л
1,11	194	1,18	316	1,35	600
1,12	212	1,19	332	1,36	617
1,13	230	1,20	348	1,37	634
1,14	247	1,31	533	1,38	650
1,15	264	1,32	550	1,39	668
1,16	282	1,33	567	1,40	686
1,17	300	1,34	583	1,41	702

4. Отвешивается необходимая масса обезжиренной, высушенной стружки. Стружки взять на 10—20% больше, чем необходимо по реакции (см. табл. 33). Часто взвешивание стружки производится до ее обезжиривания.

5. Загружается стружка в ванну в 3—4 приема. Очередная порция закладывается после того, как реакция начинает заметно ослабевать. Травление производится до прекращения выделения пузырьков водорода. В конце травления в ванне должен быть избыток стружки, чтобы не допустить накопления железа.

6. Перекачивается электролит в отстойный бак на 12—18 ч для отстаивания и добавляется соляная кислота из расчета 0,2—0,3 г/л.

7. Переливается электролит из отстойного бака через фильтр в ванну железнения, доливается водой до заданного уровня. Проверяется ареометром плотность и в случае необходимости корректируется содержание железа в ванне. Если содержание железа выше заданного, то в электролит вводят воду, а если содержание железа недостаточно — дополнительно травят стружку или прорабатывают электролит током.

8. Кислотность электролита доводится до нормы путем добавления небольших порций кислоты до расчетной.

9. Приготовленный электролит прорабатывают током, используя в качестве катодов стальные стержни. Свежеприготовленный электролит, соответствующий рецептуре, не дает удовлетворительных покрытий. Электролит начинает хорошо работать после проработки из расчета 7,5 А·ч на 1 л электролита [12].

Следует отметить, что чем дольше работает электролит, тем устойчивее его работа.

При промышленной эксплуатации простых хлористых электролитов содержание в них хлористого железа допустимо контролировать при помощи ареометра. Изменение плотности электролита на 0,01 г/см<sup>3</sup> соответствует изменению в нем концентрации хлористого железа на 17—18 г/л.

В табл. 34 приведена плотность простых хлористых электролитов железнения.

Содержание компонентов в сернокислых электролитах и в сложных хлористых электролитах определяется аналитическим путем.

Пополнение электролита железом производится дополнительно травлением стружки либо прямо в нагретой ванне железнения, помещая стружку в мешок из стеклоткани, либо в запасной емкости.

Для обеспечения надежной работы ванны железнения электролит следует прорабатывать током во всех случаях длительного простоя ванны (выходные, праздничные дни). В этом случае достаточно проработать его в течение 1—2 ч. Такую еженедельную проработку электролита можно проводить при нормальной кислотности и нормальном соотношении катодов и анодов 1:2.

#### IV. КОБАЛЬТИРОВАНИЕ

##### 22. Свойства и основные области применения кобальтовых покрытий

Кобальтовые покрытия осаждаются из простых электролитов матовыми или полублестящими и только после полировки обладают высоким блеском. При этом они имеют легкий синеватый оттенок. Твердость покрытий зависит от состава электролита и условий их получения.

Коррозионная стойкость кобальтовых покрытий одного порядка с никелевыми.

Кобальтовые покрытия обладают большей прочностью на истирание по сравнению с никелевыми. Поэтому кобальтовые покрытия раньше использовались для защитно-декоративных целей. В настоящее время из-за высокой цены кобальтовые покрытия для защитно-декоративных целей практически не применяются.

Для новых отраслей промышленности представляют интерес магнитные свойства кобальтовых покрытий. Кроме того, электроосаждение кобальта находит применение для изготовления рефлекторов, зеркал и высокодисперсного магнитного порошка. Кобальт входит в состав многих электролитических сплавов.

##### 23. Электролиты кобальтирования

Кобальтовые покрытия могут быть получены из сернокислых, хлористых, сульфаминовых, фтористых, фторборатных, пирофосфатных и других электролитов. Состав некоторых электролитов приведен в табл. 35 [5].

Таблица 35. Состав электролитов для кобальтирования и режимы осаждения

Компоненты и режим осаждения	Номер электролита					
	1	2	3	4	5	6
Компоненты, г/л						
Гидрат окиси кобальта	—	—	—	—	10	—
Сернистый семиводный кобальт	300—500	100—150	—	300	—	—
Хлористый шестиводный кобальт	—	—	—	—	—	35—40
Борфтористоводородный кобальт	—	—	230	—	—	—
Едкий натр	—	—	—	—	140	—
Хлористый натрий	15—20	—	—	—	—	—
Сернистый натрий	—	—	—	70	—	—
Муравьинокислый натрий	—	—	—	40	—	—
Сернистый аммоний	—	—	—	3	—	—
Хлористый аммоний	—	—	—	—	—	100—150
Сернистый магний	—	50—100	—	—	—	—
Борная кислота	40—45	20—30	—	—	—	—
Муравьиная кислота	—	—	—	65	—	—
Уротропин	—	—	—	—	—	45—55
Трилон Б	—	—	—	—	64	—
Столярный клей	—	—	—	—	10	—
Режим осаждения						
pH	5,2—5,8	4,5—5,5	3—4	2—2,5	7	6—7
Температура, °С	35—45	35—45	15—25	До 98	70—90	18—25
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	4—6	1—2	5—6	До 25	1—2,5	0,5—4,5
Выход по току, %	95—98	95—98	98	60—95	80—90	70—95

Из электролитов кобальтирования наиболее известны сернистые, составленные по аналогии с электролитами никелирования (электролиты 1, 2 табл. 35). Из однокомпонентного электролита (электролит 3) получают плотные светлые покрытия, которые имеют мелкозернистую структуру и микротвердость около 4000 МПа. В качестве анодов в электролитах кобальтирования применяется металлический листовой кобальт марок К0, К1, К2.

Для кобальтирования предложен также смешанный сульфатно-форматный электролит (электролит 4). Осадки имеют микротвердость 6000—7500 МПа, прочное сцепление и высокую износостойкость.

Электроосаждение кобальта возможно из комплексных электролитов. Внутренние напряжения в осадке, полученном из трилонатного электролита (электролит 5) в несколько раз меньше, чем осаждаемых из сернистых электролитов.

Блестящие кобальтовые покрытия из хлористого электролита без добавок удается получить при наложении тока переменной полярности или при введении в них уротропина. Из электролита 6 возможно получить блестящие покрытия с повышенной износостойкостью и защитными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блестящие электролитические покрытия/Под ред. Ю. Ю. Матулиса. Вильнюс: Минтис, 1969, 613 с.
2. Будилковский Ю. Я., Эстулин И. Я. Защитно-декоративные покрытия. М.: НИИМаш, 1979, 54 с.
3. Вячеслав П. М., Волянюк Г. А. Электролитическое формование. Л.: Машиностроение, 1979, 198 с.
4. Гриллехс С. Я., Евсеева Т. А., Соловьева Л. В. Защитно-декоративные покрытия алюминия. Л.: ЛДНТП, 1980, 24 с.
5. Защитные твердые и износостойчивые электрохимические покрытия. Межотраслевые вопросы науки и техники. Обзорная информация. М.: ГОСИНТИ, 1980, вып. 5, 83 с.
6. Инженерная гальванотехника в приборостроении/ Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977, 512 с.
7. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника, 1976, 254 с.
8. Комплексные электролиты в гальванотехнике/ Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола, И. А. Вития. Рига: Лиезма, 1978, 265 с.
9. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979, 352 с.
10. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974, 559 с.
11. Мелков М. П. Электролитическое наращивание деталей машин твердым железом. Саратов: Приволжское кн. изд-во, 1964, 201 с.
12. Неклюдов И. И. Практика осталивания деталей машин по усовершенствованной технологии. Хабаровск: Хабаровск. кн. изд-во, 1972, 123 с.
13. Орехова В. В., Андрущенко Ф. К. Полилигандные электролиты в гальванотехнике. Харьков: Изд-во Харьк. Гос. универс., 1979, 144 с.
14. Петров Ю. П. Гальванические покрытия при восстановлении деталей. М.: Колос, 1965, 137 с.
15. Сайфулин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977, 272 с.
16. Справочное руководство по гальванотехнике. ч. III / Под ред. В. И. Лайнера. Пер с нем., М.: Металлургия, 1972, 423 с.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>I. Нанесение медного подслоя перед никелированием . . . . .</b>	<b>4</b>
1. Свойства и основные области применения медных покрытий . . . . .	—
2. Кислые электролиты меднения . . . . .	—
3. Цианистые электролиты . . . . .	8
4. Пирофосфатные электролиты . . . . .	12
5. Сернокислые электролиты блестящего меднения . . . . .	14
6. Меднение отдельных металлов и сплавов . . . . .	18
7. Удаление недоброкачественных медных покрытий . . . . .	25
<b>II. Никелирование . . . . .</b>	<b>26</b>
8. Свойства и основные области применения никелевых покрытий . . . . .	—
9. Сернокислые электролиты матового никелирования . . . . .	28
10. Сульфаминовые электролиты никелирования . . . . .	37
11. Добавки, применяемые в электролитах никелирования для получения декоративных покрытий . . . . .	41
12. Однослойные блестящие никелевые покрытия . . . . .	45
13. Многослойные блестящие никелевые покрытия . . . . .	55
14. Эксплуатация электролитов никелирования . . . . .	62
15. Никелирование в гальванических ваннах барабанного и колокольного типа . . . . .	71
16. Покрытие черным никелем . . . . .	73
17. Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля . . . . .	75
18. Никелирование отдельных металлов и сплавов . . . . .	77
19. Удаление недоброкачественных никелевых покрытий . . . . .	83
<b>III. Железнение . . . . .</b>	<b>84</b>
20. Свойства и основные области применения покрытий железом . . . . .	—
21. Электролиты железнения . . . . .	85
<b>IV. Кобальтирование . . . . .</b>	<b>93</b>
22. Свойства и основные области применения кобальтовых покрытий . . . . .	—
23. Электролиты кобальтирования . . . . .	—
Список литературы . . . . .	95