

Выпуск 7

К.М. ВАНСОВСКАЯ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ,
НАНЕСЕННЫЕ
ХИМИЧЕСКИМ
СПОСОБОМ

Под редакцией
д-ра техн. наук проф. П. М. Вячеславова



Ленинград «Машиностроение»
Ленинградское отделение

1985

ББК 34.663
В17
УДК 621.793.3

Рецензент канд. техн. наук **Н. А. Зайцева**

Вансовская К. М.

- В17** **Металлические покрытия, нанесенные химическим способом /Под ред. П. М. Вячеславова. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985.— 103 с., ил. (Б-чка гальванотехника; Вып. 7). 40 к.**

Изложена технология нанесения металлических покрытий химическим способом. Основное внимание уделено широко применяемому в промышленности химическому никелированию и меднению. Рассмотрены методы анализа растворов, используемых при нанесении покрытий.

Брошюра предназначена для рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов и участков

В $\frac{2704070000-123}{038(01)-85}$ 123-85

**ББК 34.663
6П4.52**

ПРЕДИСЛОВИЕ

Качество машин и приборов, их надежность и долговечность во многом зависят от их способности противостоять воздействию коррозионных сред, механических нагрузок и других факторов.

Для защиты машин и приборов от воздействия коррозионных сред применяются электрохимические и химические способы нанесения покрытий. Широко распространенный электрохимический способ имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение. К ним относятся неравномерность распределения покрытия на деталях сложного профиля, трудности при нанесении покрытия на узлы, элементы которых изготовлены из различных металлов и неметаллов. Химический способ нанесения покрытий лишен указанных недостатков.

Основное внимание в брошюре уделяется химическому никелированию, которое является наиболее распространенным способом нанесения покрытий, а также химическому меднению, являющемуся основным процессом при металлизации пластмасс. В последнее время практическое применение получили химическое кобальтирование и осаждение некоторых драгоценных металлов. Существуют также многочисленные рекомендации составов растворов для нанесения химических покрытий олова, хрома, свинца и некоторых сплавов.

Автором сделана попытка обобщения существующего материала по нанесению металлических покрытий химическим способом на металлы и неметаллы, описанного в отечественной литературе.

1. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

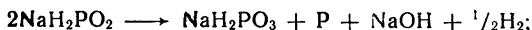
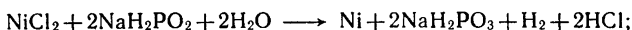
1. Краткие сведения об области применения и условиях образования Ni — Р-покрытий

Химическое никелирование достаточно широко внедряется в гальванотехнику благодаря ценным свойствам покрытия: высокой равномерности, большой твердости, значительной коррозионной стойкости и износостойкости.

Химически осажденный никель обладает более высокими защитными свойствами из-за меньшей пористости, чем электрохимически осажденный никель, а также потому, что осадки, содержащие в своем химическом составе фосфор, более стойки к агрессивным средам, чем чистый никель.

Вследствие своих специфических свойств химическое никелирование находит применение во многих отраслях машиностроения и приборостроения: для покрытия металлических изделий сложного профиля (с глубокими каналами и глухими отверстиями); для увеличения износостойкости трущихся поверхностей деталей машин; для повышения коррозионной стойкости в среде кипящей щелочи и перегретого пара; для замены хромового покрытия (с последующей термической обработкой химического никеля), чтобы использовать вместо коррозионно-стойкой стали более дешевую сталь, покрытую химическим никелем; для никелирования крупногабаритной аппаратуры; для покрытия непроводящих материалов, пластмасс, стекла, керамики и т. п.

Согласно современным представлениям, суммарный процесс химического никелирования включает в себя, по крайней мере, три реакции:

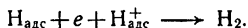


Механизм процесса химического никелирования очень сложен. Согласно последним исследованиям [2], механизм реакций при химическом никелировании носит следующий характер.

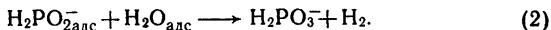
Первой стадией процесса является реакция взаимодействия гипофосфита с водой. Эта реакция, протекающая на каталитической поверхности, заключается в замене водорода из связи Р — Н в молекуле гипофосфита на группу — ОН из воды. Реакция, описывающая это взаимодействие, выражается уравнением



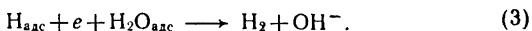
Образующиеся при реакции электрон и адсорбированный атом водорода в условиях кислой и слабощелочной среды взаимодействуют с ионом водорода по реакции



Суммарная реакция взаимодействия гипофосфита с водой соответствует уравнению



В условиях щелочной среды ($\text{pH} > 9$) образующиеся при окислении гипофосфита в фосфит электрон и атом водорода из связи $\text{P} - \text{H}$, взаимодействуя с водой, приводят к молизации по типу электрохимической десорбции:



Учитывая, что вторая константа диссоциации иона фосфита достаточно велика, можно полагать, что молизация водорода непосредственно связана с диссоциацией этого иона. В этом случае реакция электрохимической десорбции может быть представлена уравнением

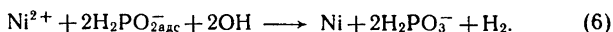
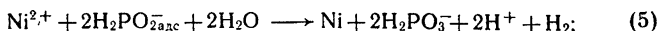


Из уравнения (1) наглядно видно, что процесс окисления гипофосфита водой приводит к снижению pH раствора. Снижение pH раствора может оказаться и результатом непосредственной нейтрализации иона H_2PO_3^- ионом OH^- .

При наличии в растворе ионов никеля электроны, образующиеся по реакции (1), восстанавливают их до металла:

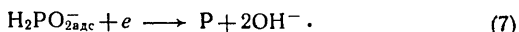


Суммарную реакцию восстановления ионов никеля гипофосфитом можно представить в виде следующих уравнений:

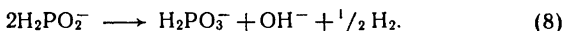


При протекании реакций (5) и (6) могут также идти реакции (2) — (4), которые приводят к снижению коэффициента использования гипофосфита.

Одновременно с восстановлением никеля протекает реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора. Реакция, приводящая к образованию фосфора, связана с разрывом связей $\text{P} - \text{H}$, $\text{P} - \text{O}$ и $\text{P} - \text{OH}$ в молекуле гипофосфита. Протекание указанной реакции может быть представлено следующим уравнением:



Суммарная реакция, включая и реакцию взаимодействия гипофосфита с водой, поставляющую электроны, выразится уравнением



В соответствии с уравнением (7) экспериментально определяется установленная зависимость содержания фосфора в покрытиях от pH раствора, а именно: увеличение количества фосфора в осадке с уменьшением величины pH .

Процесс образования $\text{Ni} - \text{P}$ -покрытий начинается самопроизвольно только на некоторых каталитически активных металлах. К их числу относятся никель, железо, кобальт, палладий и алюминий. Однако никелевое покрытие можно нанести и на другие металлы (например, на медь или латунь), если их после погружения в раствор привести в контакт с более электроотрицательным металлом, чем никель (например, с алюминием). В результате контактирования на поверхности покрываемого металла за счет работы возникающего при этом гальванического элемента образу-

ется слой никеля, на котором далее продолжается процесс восстановления.

Для покрытия каталитически неактивных металлов (медь и ее сплавы) был предложен другой метод, который заключается в нанесении на покрываемую поверхность каталитически активного металла (например, палладия). Палладий наносится погружением деталей на несколько секунд в палладиевый раствор. Следует отметить, что на некоторых металлах вообще не удастся получить никелевого покрытия. К таким металлам относятся олово, свинец, кадмий, цинк, висмут и сурьма.

Многочисленными исследованиями установлено, что кислые растворы имеют некоторые преимущества по сравнению с щелоч-

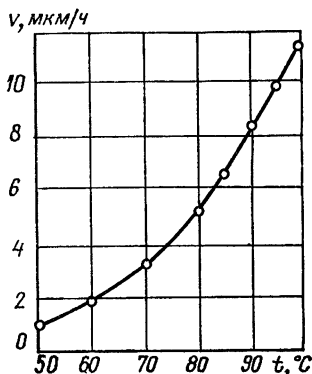


Рис. 1. Влияние температуры на скорость образования покрытия

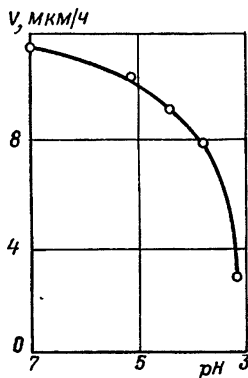


Рис. 2. Влияние кислотности раствора на скорость образования покрытия

ными: большую устойчивость к высокой температуре, более высокую скорость протекания процесса и лучшее качество покрытий. Однако и щелочные аммиачные растворы представляют интерес в некоторых случаях.

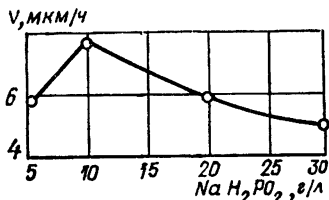
Кислые растворы. Одним из основных факторов, определяющих процесс никелирования, является *температура*. Установлено, что при низких температурах процесс не будет проходить. Из рис. 1 видно, что восстановление никеля возрастает с повышением температуры и в растворах, нагретых до 98—99 °C, достигает максимальных значений.

Значительное влияние на процесс восстановления химического никеля оказывает *кислотность раствора*. В процессе никелирования происходит самопроизвольное подкисление раствора. Наилучшие результаты в отношении скорости восстановления никеля и качества покрытия получаются при pH 4,5 — 5,0 [2]. При понижении кислотности раствора до pH 6,0—6,5 скорость осаждения никеля увеличивается, однако поддержание pH на этом уровне затруднено, так как в ходе процесса образуются малорастворимые никелевые соединения (рис. 2).

При увеличении концентрации гипофосфита от 5 до 10 г/л скорость образования покрытия несколько возрастает, но при концентрации гипофосфита 30 г/л скорость образования покрытия снижается (рис. 3).

При исследовании растворов для никелирования с низким содержанием гипофосфита установлено, что изменение концентрации никелевой соли мало отражается на скорости процесса (рис. 4). Соли органических кислот (гликолевой, уксусной и лимонной) оказывают большое влияние на процесс восстановления,

Рис. 3. Влияние концентрации гипофосфита натрия на скорость образования покрытия



так как поддерживают рН при оптимальном значении и влияют на скорость восстановления никеля.

Некоторые исследователи [2] предлагают применять в качестве буферных соединений соли органических двухосновных насыщенных кислот (янтарной, малоновой и глутаровой). Многие работы показывают, что скорость восстановления никеля, а также и качество покрытия зависят в значительной степени от концентрации и природы буферного соединения.

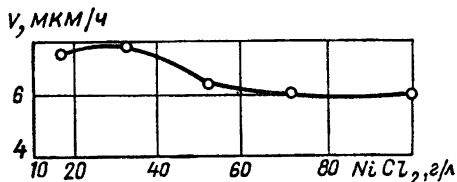


Рис. 4. Влияние концентрации хлористого никеля на скорость образования покрытия

Как показывают исследования ИФХ АН СССР, оптимальная концентрация буферной добавки зависит также и от содержания гипофосфита в растворе. При исследовании раствора, содержащего 20 г/л хлористого никеля и 10 г/л гипофосфита натрия, наилучшие результаты были получены при концентрации уксуснокислого натрия 8—10 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации уксуснокислого натрия приводит к ухудшению качества покрытия. Скорость процесса увеличивается с повышением концентрации гипофосфита при условии, если в растворе одновременно повышается концентрация буферной добавки до ее оптимального в этих условиях значения.

В силу каталитической природы процесса ничтожные примеси в растворе могут оказывать значительное влияние на его течение.

Посторонние вещества попадают в раствор в виде примесей к основным реагентам, и при корректировании раствора концентрация этих примесей может быть столь значительной, что вредно отражается на процессе. Данные исследования [1] показывают, что ничтожные количества ионов роданида и хлористого свинца (0,1 г/л) полностью прекращают процесс как в кислых, так и в щелочных никелевых растворах. Вредное влияние на процесс оказывают соли кадмия, причем в щелочных никелевых растворах в большей степени, чем в кислых никелевых. Присутствие в кислом растворе хлористых солей цинка, магния, алюминия, железа и натрия (до 0,1 г/л) не оказывает заметного влияния на процесс. При повышении концентрации хлористого железа до 3 г/л скорость процесса сильно снижается.

Кроме того, на процесс никелирования могут влиять вещества, образующиеся в результате окислительно-восстановительных реакций (фосфит и кислота). Так, ионы фосфита образуют нерастворимое соединение — фосфит никеля. Выпадение осадка плохо отражается на скорости процесса и качестве покрытия и затрудняет корректирование раствора. Выпадению фосфита никеля способствуют высокая температура и малая кислотность раствора.

Некоторые исследователи считают, что можно рекомендовать проводить никелирование при следующих pH: для раствора без добавки органических кислот pH 3,5; с лимоннокислым натрием pH 4,2; с гликолевокислым натрием pH 5—5,7.

Для предотвращения выпадения осадков фосфита никеля необходимо вводить в раствор вещества, способные образовывать с никелем комплексные соединения и не оказывающие отрицательного влияния на реакцию восстановления.

Наиболее эффективными *комплексобразователями* являются глицин и лимоннокислый натрий. Введение в раствор глицина препятствует выпадению фосфита, однако невысокая скорость осаждения никеля в данных условиях вызывает необходимость сочетания этой добавки с другими веществами (например, с уксуснокислым натрием).

Накопление фосфитов в растворе замедляется при использовании не только глицина, но и других аминокислот: α -аминопропионовой, аминобутиловой, аминокжантарной, аминокдиуксусной.

Стабилизаторами растворов могут быть сульфид свинца, тиомочевина, тиосульфат натрия, хромат свинца, сульфид висмута. Действие стабилизаторов основано на том, что они изолируют фосфиты от взаимодействия с раствором. Стабилизаторы адсорбируются предпочтительно на образующихся в ходе реакции частицах коллоидного размера, препятствуя их превращению в центры кристаллизации, на которых бы осаждался никель, тем самым предотвращая разложение раствора. Стабилизаторы повышают скорость осаждения покрытий и сокращают расход гипофосфита.

Щелочные растворы. Основным недостатком щелочных ванн является их неустойчивость, связанная с улетучиванием аммиака при высокой температуре. Кроме того, отмечается пониженная скорость восстановления никеля по сравнению с кислыми растворами. Однако при наличии в составе щелочных растворов таких комплексобразователей, как лимоннокислый натрий и аммиак,

облегчается корректирование раствора, что позволяет осуществлять длительное ведение процесса.

Многими авторами [1, 2, 4] установлено, что изменение концентрации никелевой соли в широких пределах не отражается заметно на скорости восстановления никеля, в то время как изменение концентрации гипофосфита оказывает значительное влияние на процесс никелирования. Однако не рекомендуется использовать растворы с высокой концентрацией гипофосфита (свыше 25—30 г/л) ввиду возможности протекания процесса в объеме раствора с образованием порошкообразного никеля. Высокая концентрация никелевых солей (свыше 50—60 г/л) приводит к ухудшению качества покрытий (появлению шероховатости). Снижение концентрации солей никеля (ниже 20 г/л) и повышение ее (свыше 70 г/л) снижают скорость осаждения никеля.

Так же как и в кислых растворах, большое влияние на ведение процесса оказывает температура раствора. Наибольшая скорость образования покрытия достигается при высокой температуре. Так, в растворе следующего состава: хлористый никель 45 г/л; гипофосфит натрия 20 г/л; хлористый аммоний 45 г/л; лимоннокислый натрий 45 г/л при pH 8—9 максимальная скорость никелирования (18—19 мкм/ч) наблюдалась при 90 °C.

Максимум скорости никелирования получен при концентрации хлористого аммония 25 г/л. Изменение его концентрации менее 20 г/л или более 75 г/л снижает скорость никелирования, а покрытия получаются темными. Аналогично влияет изменение концентрации лимоннокислого натрия. При отсутствии лимоннокислого натрия осаждение покрытия прекращается.

В щелочных и кислых растворах при молярном отношении соли никеля к гипофосфиту, равном 0,5, скорость никелирования при прочих равных условиях существенно возрастает. Для поддержания процесса на постоянном уровне рекомендуется периодически добавлять к раствору расходуемые компоненты (в виде концентрированных растворов) — соль никеля и гипофосфит. Поддержание оптимальной концентрации компонентов щелочного раствора позволяет длительное время сохранять максимальную скорость никелирования на практически постоянном уровне.

2. Структура и физико-химические свойства Ni—P-покрытий

Внешний вид. Осадки никеля, получаемые из кислых растворов, имеют гладкую блестящую поверхность. Покрытия, осаждаемые из щелочных растворов, имеют менее блестящую поверхность. Добавление в растворы блескообразующих веществ повышает блеск и отражательную способность покрытий. Так, при добавлении солей кобальта в щелочной раствор блеск покрытий по отношению к серебряному зеркалу составляет 40 %, а без добавки кобальта — 5 %.

Структура. Установлено, что помимо фазы твердого раствора фосфора в никеле (гексагональная плотная упаковка), существует ряд химических соединений состава Ni_3P , Ni_5P_2 и $Ni_{12}P$.

Химически восстановленный никель имеет аморфную структуру. При нагревании аморфный осадок переходит в кристаллическое состояние. Так, в процессе нагрева в вакууме при температуре свыше 300 °C происходит превращение исходной структуры в двух-

фазную, состоящую из фазы Ni_3P и фазы твердого раствора (внедрения) фосфора в $\beta - \text{Ni}$ с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). С увеличением температуры нагрева количество фазы Ni_3P возрастает за счет распада твердого раствора. Процесс распада $\beta - \text{Ni}$ -раствора и образования Ni_3P необратим.

В исходном состоянии наблюдается слоистость покрытия. Вопрос о природе слоистости объясняется изменением концентрации фосфора по толщине слоя осадка.

По мере повышения температуры и длительности нагрева частицы химического соединения Ni_3P коагулируют и становятся еще более различимыми. После нагрева до 700°C и более слоистость в осадках исчезает, происходит дальнейшее укрупнение размеров частиц Ni_3P .

При длительной эксплуатации $\text{Ni} - \text{P}$ -покрытий в условиях высоких температур наблюдается образование различных зон по сечению осадка: верхняя, средняя и нижняя, прилегающая к основному металлу. Так, после выдержки в течение $500 - 3000$ ч при температуре 600°C наблюдаются коагуляция частиц избыточной фазы и уменьшение их числа в верхней зоне, в то время как в средней зоне обнаруживаются мелкодисперсные частицы Ni_3P . В результате распада и одновременного выделения избытка фосфора из твердого раствора и из фазы Ni_3P может образоваться более богатая фосфором фаза Ni_2P_5 , которая также обнаруживается в средней зоне.

При нагреве покрытий фосфор диффундирует из них в основной металл, на границе которого образуется новая фаза, вероятно, фосфида железа Fe_3P . В процессе химического никелирования в осадок включается водород. Следует отметить, что в покрытиях, полученных химическим способом, водорода в несколько раз меньше, чем в гальванических покрытиях. Содержание водорода возрастает с увеличением толщины покрытий, причем в покрытиях, полученных из кислых растворов, водорода на 50% больше, чем в покрытиях из щелочных растворов. Водород оказывает вредное влияние на прочностные характеристики никелированных изделий, поэтому его надо удалять из осадков путем нагрева.

Прочность сцепления покрытия с основным металлом. Прочность сцепления никель-фосфорного покрытия с основой непосредственно после осаждения сравнительно невелика. На адгезию покрытия влияет не только подготовка поверхности, но и сам раствор. Покрытия из щелочного раствора более прочно связаны с основой, чем из кислого. Однако даже в оптимальных условиях детали, покрытые химическим никелем, не должны испытывать силовых нагрузок при эксплуатации.

Термообработка никелированных деталей способствует повышению адгезии покрытия с основой вследствие диффузии никеля и фосфора в основной металл с образованием переходного диффузионного слоя. Максимальная прочность сцепления достигается в результате нагрева покрытия при температуре $400 - 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Природа материала основы оказывает определенное влияние на прочность сцепления его с покрытием. При одинаковых условиях термообработки адгезия на образцах из легированных сталей несколько ниже, чем на образцах из углеродистой стали. Удовлетворительная прочность никель-фосфорного покрытия с алюминии-

евыми и медными сплавами обеспечивается термообработкой при температуре 350 °С с минимальной выдержкой ~30 мин.

Пористость. Основной характеристикой, определяющей защитные свойства катодных покрытий, является их пористость. В связи с тем, что Ni — Р-покрытия — катодные по отношению ко многим машиностроительным материалам (таким, как сталь, алюминиевые сплавы и др.), исследователи уделяют большое внимание пористости никелевого покрытия, осажденного химически. Установлено, что химические Ni — Р-покрытия менее пористые, чем покрытия той же толщины, но полученные электрохимическим способом. При определении пористости никелевых покрытий различной толщины было обнаружено [2], что химически восстановленные никелевые покрытия толщиной 8—10 мм по пористости соответствовали электролитическим осадкам толщиной 20 мкм.

Исследования А. И. Липина, С. А. Вишенкова и М. М. Лившица [1] показали, что покрытия, полученные в два приема (двухслойные), имеют меньшую пористость, чем слой той же толщины, осажденный в один прием. Те же авторы указывают, что применение термической обработки при 400 °С в течение 1 ч приводит к уменьшению пористости: при толщине слоя 25 мкм и более Ni — Р-покрытия по пористости практически сравнимы с «молочными» хромовыми покрытиями, причем покрытия из щелочного раствора более пористы, чем из кислого.

На пористость покрытий влияет степень шероховатости поверхности основного металла. Чем меньше шероховатость, тем меньше пористость. Для снижения пористости Ni — Р-покрытий рекомендуется слой заданной толщины нанести в несколько приемов, а каждый слой перед последующим осаждением протереть кашицей из венской извести, тщательно промыть и затем активировать в растворе соляной кислоты (1:1). При таком ведении процесса можно снизить число пор на покрытии в 45 раз. На образце с площадью 1 дм² и толщиной слоя 18 мкм имелось 1100 пор. Покрытие такой же толщины, нанесенное в два приема, имело 29 пор. Это объясняется тем, что перерыв процесса и промежуточная обработка покрытия приводят к образованию новых центров кристаллизации, благодаря чему происходит перекрытие пор в нижележащих слоях.

Защитные свойства. Защитные свойства Ni — Р-покрытия определяются не только собственной химической стойкостью осаждаемого металла, но и особенностями его строения, а также наличием трещин, пор и других дефектов, изменяющих сплошность покрытия.

В связи с тем, что Ni — Р-покрытие содержит некоторое количество фосфора, химические свойства Ni — Р-покрытия должны отличаться от характеристик чистого никеля. Как уже отмечалось ранее, фосфор в этих осадках находится в виде фосфида никеля, присутствующего в осадке наряду с чистым никелем или твердым раствором фосфора в никеле.

Присутствие нескольких фаз в химически осажденном никеле связано с возможностью их различного распределения в осадке, а распределение состава осадка зависит от условий проведения процесса и последующей термической обработки. Защитные свойства покрытий, полученных химическим восстановлением из кислых растворов, выше, чем осадков из щелочных растворов.

Т а б л и ц а 1. Концентрация компонентов растворов с янтарнокислым натрием в качестве буферной добавки

Номер раствора	рН	Концентрация компонентов раствора, г/л					
		Серно-кислый никель (кристаллогидрат)	Гипо-фосфит натрия	Янтар-нокис-лый натрий	Хлорис-тый ни-кель (крист-талло-гидрат)	Хлорис-тый ам-моний	Аммиак (25 %-ный), мя/л
1	4,5	25	30	15	—	—	—
2	5,5	—	30	15	25	—	—
3	8,0—8,5	—	25	100	30	30	35

С. А. Вишенков [1] проводил испытания для определения пористости и защитных свойств Ni — Р-покрытий, полученных из кислых и щелочных растворов с янтарнокислым натрием в качестве буферной добавки. Толщина покрытий составляла 3; 6; 10; 15; 20 и 25 мкм на образцах, изготовленных из стали У8А.

Половину образцов каждой партии подвергали термообработке при 400 °С в течение 1 ч в условиях вакуума (в герметичных контейнерах) при остаточном давлении 2,6—3,3 кПа. Одновременно испытывали электрохимические никелевые покрытия из обычного электролита (концентрация сернокислого никеля 140 г/л). Выяснилось, что в покрытиях, полученных из щелочного раствора 3 (табл. 1), поры обнаруживаются даже при толщине слоя 25 мкм, в то время как покрытия из кислых растворов 1 и 2 уже при толщине 6 мкм почти не имели пор.

Коррозионные испытания в климатических условиях средней полосы СССР в весенний и осенне-зимний периоды показали, что на образцах с покрытием из щелочного раствора 3 или с электрохимическим никелем через 96 ч наблюдаются первые очаги коррозии, через 300 ч — значительная коррозия основного металла, а через 650 ч — сплошной слой продуктов коррозии основного металла на всех образцах. Поверхность же образцов, никелированных в кислых растворах 1 и 2, после испытаний в течение 650 ч сохранила первоначальный вид. Через 1000 ч испытаний на образцах с покрытием толщиной 10 мкм и более очаги коррозии не обнаружены. Покрытия, термообработанные в условиях вакуума (не имевшие окисной пленки), обнаружили пониженную коррозионную стойкость.

Образцы с Ni — Р-покрытием толщиной 25 мкм при опрыскивании их раствором поваренной соли в коррозионной камере не меняют внешнего вида в течение 8 сут; на открытом воздухе — 180 сут; в воде, нагретой до 82 °С (с продуванием воздухом), — 42 дня.

В условиях морского климата и атмосферы промышленного района были проведены сравнительные испытания Ni — Р-покрытий с 10 и 7 %-ным содержанием фосфора, полученных из растворов 1—4 (табл. 2), а также электрохимических никелевых покрытий из электролита 1 и электролитических Ni—Р-покрытий из элек-

Т а б л и ц а 2. Концентрация компонентов и кислотность растворов для химического никелирования образцов, подвергшихся коррозионным испытаниям

Номер раствора	рН	Концентрация компонентов раствора, г/л						
		Хлористый никель (кристаллогидрат)	Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	Гликолевая кислота	Янтарная кислота	Лимоннокислый натрий (кристаллогидрат)	Хлористый аммоний	Смачивающее вещество
1	4,2—4,3	30	10	39			—	
2	4,2—4,3	32	30	—	15	—	—	
3	8,5—9,0	30	10	—		100	50	—
4	8,5—9,0	30	10	—	—	10	50	0,1

тролитов 2 и 3 с 3 и 9 %-ным содержанием фосфора в последних двух видах покрытий соответственно (табл 3). И в данных условиях испытаний Ni—Р-покрытия из кислых растворов обладают большей защитной способностью, чем электрохимический никель.

Электролитическое никелевое покрытие с 9 %-ным содержанием Р по защитным свойствам можно сравнить с химическими покрытиями из раствора с гликолевой кислотой. Электрохимические никелевые покрытия с 3 %-ным содержанием фосфора хуже защищают основной металл, но все же несколько лучше, чем электроосажденный никель. При увеличении продолжительности коррозионных испытаний все покрытия тускнеют и становятся пятнистыми. Блеск сохраняется дольше на химических покрытиях полученных из кислых растворов с гликолевой или янтарной кислотой.

Т а б л и ц а 3. Концентрация компонентов и режим электролиза образцов подвергшихся коррозионным испытаниям

Номер раствора	рН	Температура, °С	Плотность тока, А/дм ²	Концентрация компонентов раствора, г/л						
				Хлористый никель (кристаллогидрат)	Сернокислый никель (кристаллогидрат)	Углекислый никель (кристаллогидрат)	Борная кислота	Фосфорная кислота	Фосфористая кислота	Смачивающее вещество
1	4,5	43	2—2,5	240	—	—	30	—	—	—
2	5,0	83—90	2,0	40	160	20	—	50	5,4	0,1
3	5,0	85—90	0,5—1,0	40	160	40	—	50	44	0,1

В результате испытаний химических и электрохимических никелевых покрытий, регулярно опрыскиваемых в коррозионной камере 3 %-ным раствором хлористого натрия, оказалось, что на химических покрытиях появляются очаги коррозии, но дальнейшего разрушения поверхности не происходит даже после 2000 ч испытаний, в то время как на электрохимически покрытиях они быстро распространяются.

Возможность использования Ni — Р-покрытий для защиты деталей от коррозии в условиях тропического климата выясняли на стальных образцах, которые покрывали в кислом растворе следующего состава (г/л): хлористый никель 20; гипофосфит калия 17; янтарнокислый натрий 15, а также на образцах с электрохимическим никелем (матовым и блестящим). Образцы находились в камере по 21 ч при температуре 35 ± 2 и 20 ± 2 °С.

На образцах с электрохимическим покрытием толщиной 10 мкм первые очаги коррозии обнаружили на матовом никеле после 7 сут испытаний, с блестящим никелем через 14 сут; с Ni—Р-покрытием — после 28 сут. При толщине слоя 15 мкм соответственно для тех же покрытий — через 21, 28 и 63 сут. Ни на одном из образцов с Ni—Р-покрытием толщиной 20 мкм и более за проведенные 84 сут испытаний очаги коррозии не обнаружены. После 14 сут на них возникла и сохранялась до конца испытаний тонкая окисная фиолетовая пленка, наличие которой, по предположению некоторых ученых, и способствовало повышению коррозионной стойкости этих покрытий.

При испытаниях образцов в субтропическом климате в закрытом помещении с влажностью и температурой наружной атмосферы Ni—Р-покрытия также покрылись окисной пленкой фиолетового оттенка и остались такими в течение двух лет. Причем за это время следы коррозии появились лишь по краям отдельных образцов. Образцы вне помещения через год покрылись продуктами коррозии. Следовательно, в условиях тропического климата Ni—Р-покрытия толщиной до 20 мкм рекомендуется использовать на изделиях только в закрытых помещениях.

Важное практическое значение имеет способность Ni—Р-покрытий защищать от коррозии основной материал в условиях высоких температур (560—625 °С) и давлений 1250 МПа в воздушной и паровой средах. И в этих случаях защитная способность Ni—Р-покрытий определяется их толщиной и содержанием в них фосфора. Защитные свойства покрытий с 6—12 %-ным содержанием фосфора практически одинаковы, и привес таких образцов почти в 90 раз меньше, чем без покрытий. Недостаточно надежно в данных условиях эксплуатации защищают металл основы покрытия с 3,8—4,2 %-ным содержанием фосфора. На них уже после 500 ч эксплуатации образуется сетка мелких трещин, в которых вскоре обнаруживаются продукты коррозии основного металла (стали), и покрытие отслаивается от основы. Это, по-видимому, связано с повышенной пористостью покрытий, содержащих небольшие количества фосфора. Такие покрытия, получаемые из щелочных ванн, целесообразно использовать для защиты деталей, работающих в условиях газовой коррозии.

Показатели жаростойкости образцов из стали 15ХМФКР без покрытия сравнивают с Ni—Р-покрытием различной толщины при эксплуатации в воздушной или паровой среде. После 1000 ч экс-

платации привес у находившихся в воздушной среде образцов без покрытия в 7,5 раз больше, чем у образцов с Ni—P-слоем толщиной 20 мкм, и в 15 раз больше, чем у образцов с толщиной 50 мкм. В паровой среде это соотношение равно соответственно 16,6 и 36. Для надежной защиты от газовой коррозии при эксплуатации в указанных условиях толщина Ni—P-покрытий с 9 % P должна быть не менее 30 мкм.

Микротвердость никель-фосфорных покрытий. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик является твердость никель-фосфорных покрытий. Твердость химически восстановленного никеля выше твердости электрохимически осажденного никеля. Сразу после осаждения микротвердость никель-фосфорных покрытий равна 4500—5000 МПа, что примерно в 1,5—2 раза выше твердости электролитических никелевых покрытий.

Нагрев никель-фосфорных покрытий приводит к повышению микротвердости, что связано со структурными превращениями в осадках. Максимальная твердость никель-фосфорного покрытия

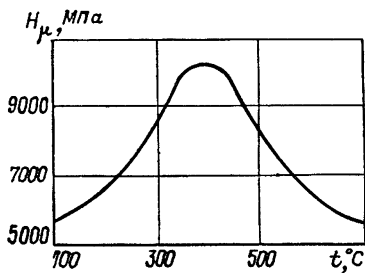


Рис. 5. Зависимость твердости покрытия от условий термообработки

достигается в результате термообработки при температуре 400 °C и составляет 10 000 МПа и более (рис. 5).

Кроме температуры на микротвердость влияет и продолжительность нагрева. Продолжительность нагрева, необходимого для получения максимальной микротвердости, сравнима со временем, необходимым для достижения наибольшей прочности сцепления покрытия с металлом основы [1]. Максимальная твердость покрытия обеспечивается часовой термообработкой в инертной атмосфере при 400 °C.

Антифрикционные свойства. Зависимость коэффициентов трения от величины нагрузки при трении стали по бронзе, никель-фосфорному и хромовому покрытиям приведена на рис. 6. Как видно из приведенных кривых, возрастание коэффициента трения для никель-фосфорных покрытий наблюдается при повышении нагрузки свыше 6,0, а для хромовых покрытий после 6,5 МПа. Довольно низкие коэффициенты трения никель-фосфорных покрытий объясняются, в частности, их хорошей прирабатываемостью. Применение смазочного материала существенно снижает силу трения.

Важное значение имеет определение максимальных нагрузок до заедания, выдерживаемых никель-фосфорными покрытиями. Эти характеристики получены при использовании машины трения 77MT-1 в условиях возвратно-поступательного движения при смазке маслом АМГ-10 и комнатной температуре. Величина предельных нагрузок до заедания, выдерживаемых никель-фосфорными покрытиями, существенно возрастает после часовой термообработки в интервале температур 300—750 °C и доходит до 42 МПа.

Износостойкость. Химически восстановленный никель может быть использован для покрытия деталей, работающих на износ.

Подробные исследования по износостойкости были выполнены С. А. Вишенковым на машине трения при нагрузке 5 МПа.

Испытания проводились в условиях возвратно-поступательного движения при комнатной температуре со смазкой и без нее. Покрытие наносили на нижний образец плоскую пластину изготовленную из стали 30ХГСА или дюралюмина Д1Т; верхние образцы — из стали 30ХГСА или дюралюмина Д1Т; верхние образцы — из стали 30ХГСА, бронзы БрАЖМц или дюралюмина Д1Т. Испытания показали, что никелевое покрытие без термической обработки не может быть использовано в качестве износостойкого

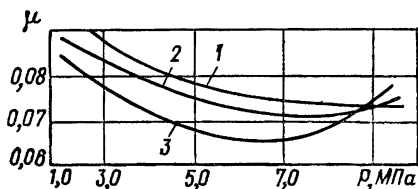


Рис. 6. Зависимости коэффициентов трения μ стали при трении по бронзе 1 хромовому 2 и никель-фосфорному покрытию 3 от удельной нагрузки при смазке маслом АМГ 10

материала, так как оно в этих условиях разрушается и отслаивается от основы. С увеличением температуры нагрева износ покрытий уменьшается. Износостойкость Ni—P-покрытий зависит от применяемого смазочного материала и величины нагрузки. Так, износ при смазке маслом АМГ-10 выше, чем при смазке маслом МС-20. Сравнительные данные по износу стали 30ХГСА, Ni—P-покрытий с 10 % фосфора нетермообработанных и термообработанных и гладких хромовых покрытий приведены в табл. 4.

Большой износ у нетермообработанных Ni—P-покрытий объясняется отслаиванием покрытия. У термообработанных Ni—P-покрытий износ почти в шесть раз меньше, чем у стальных образцов без покрытия, но в 2,3 раза больше, чем у хромовых покрытий.

Испытания Ni—P-покрытий, содержащих 10 % фосфора, толщиной 100 мкм, термообработанных в течение 1 ч при различных температурах 300—600 °С, при трении в паре с колодками серого чугуна с НВ 2600 МПа на машине трения типа МИ с вращательным движением при скорости скольжения 0,47 м/с, нагрузке 2,5 МПа и смазывании автолом АК-10, показали, что сопряженная пара быстро прирабатывается и наименьший износ наблюдается у Ni—P-покрытий, термообработанных при 350—400 °С. Износостойкость термообработанных при 350—400 °С никель-фосфорных покрытий в паре с серым чугуном в 2,2 раза меньше, чем у хрома или закаленной стали 45 (рис. 7, а). Износостойкости Ni—P-покрытий в паре со свинцовистой бронзой (рис. 7, б) и баббитом (рис. 7, в) соизмеримы.

При трении в паре с бронзой БрС-30 и баббитом Б-83 по износостойкости Ni—P-покрытия сравнимы с хромовыми покрытиями; износостойкость у них почти вдвое выше, чем у закаленной стали В то же время наименьший износ контрообразцов из серого

чугуна и бронзы наблюдается при трении в паре с Ni—P-покрытиями. Эти покрытия можно наносить на изделия из алюминиевых сплавов, создавая хорошие пары трения из алюминиевых деталей.

Результаты испытаний по износостойкости пар трения «Д1Т — Д1Т» и «Д1Т — Ni—P-покрытие», полученных из щелочного раствора и подвергшихся термообработке в течение 1 ч при 200 °С, приведены в табл. 5. Они показывают, что при смазывании маслом АМГ-10

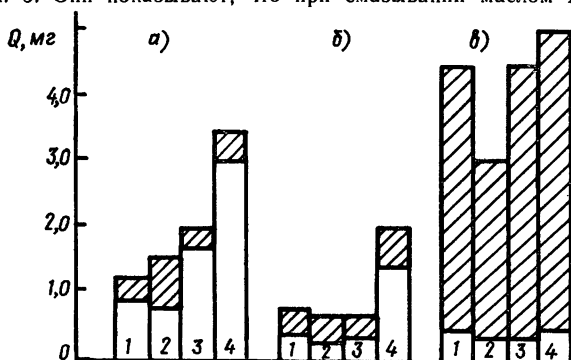


Рис. 7. Диаграмма износа Q , мг (на пути 500 м) для пары трения с контрольными-колодками (заштрихованная часть): а — из серого чугуна; б — из свинцовой бронзы БрС30; в — из баббита В-83; 1 — сталь 45; 2 — хромовое покрытие; 3 — термообработанное Ni—P-покрытие; 4 — нетермообработанное Ni—P-покрытие

Т а б л и ц а 4. Износ Ni—P и хромовых покрытий, а также стали 30ХГСА при смазывании спиртоглицериновой смесью и нагрузке 5 МПа

Пара трения	Износ образцов за 25 ч, мг			Состояние трущихся поверхностей
	верхнего	нижнего	общий	
Верхний и нижний образцы — сталь 30ХГСА	0,4	33,1	33,5	Имеются царапины и вырывы металла То же, наблюдается отслаивание никелевого слоя от основного металла Гладкие поверхности
Верхний образец — сталь 30ХГСА (НКС32), нижний — пластина с нетермообработанным Ni—P-покрытием	2,3	126,3	128,6	
Верхний образец — сталь 30ХГСА, нижний — пластина с обработанным Ni—P-покрытием при 400 °С	2,3	3,6	5,9	
Верхний образец — сталь 30ХГСА, нижний — пластина с хромовым покрытием	0,5	2,0	2,5	То же

Т а б л и ц а 5. Износ пар трения из дюралюмина с никель-фосфорным покрытием и без него

Характеристика нижнего об- разца	Износ образцов за 25 ч при смазке маслом, мг						Состояние трущихся поверхностей
	МС-20			АМГ-10			
	верх- него	ниж- него	об- щий	верх- него	ниж- него	об- щий	
Пластина из Д1Т без покры- тия	20,25	26	46,25	284,5	430	714,5	Значи- тельные вы- рывы метал- ла Без ри- сок, гладкие
Пластина из Д1Т с Ni—Р-по- крытием, обра- ботанным при 200 °С, 1 ч	0,4	6,7	7,1	11,5	20,75	32,25	

износ верхнего алюминиевого образца в паре трения «Д1Т — Ni—Р-покрытие» почти в 26 раз меньше, чем при трении с пластиной из Д1Т без покрытия.

Никелированный образец изнашивается почти в 20 раз меньше, чем без покрытия. Общая потеря массы пары трения «Д1Т — Ni—Р-покрытие» почти в 24 раза меньше, чем пары «Д1Т—Д1Т». При смазывании маслом МС-20 износ верхнего образца из Д1Т при трении по Ni—Р-покрытию почти в 50 раз меньше, чем при трении по Д1Т. Износ пластин из Д1Т с Ni—Р-покрытием в 4,2 раза меньше, чем такой же пластины без покрытия. Общая потеря массы пары трения «Д1Т — Ni—Р-покрытие» в 6,5 раза меньше, чем при использовании АМГ-10. Эти данные показывают, что при помощи химического никелирования решается вопрос создания легких и износостойких пар трения из различных алюминиевых сплавов. Необходимо помнить, что в каждом конкретном случае целесообразно проводить комплекс испытаний в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.

Магнитные свойства. Наличие фосфора в никелевом покрытии сильно сказывается на магнитных свойствах покрытия. Магнитные свойства осадков никеля, полученных из кислых и щелочных растворов, определяются технологией их получения, химическим составом и структурным состоянием. Например, магнитные свойства покрытия с 3 %-ным содержанием фосфора приближаются к магнитным свойствам электролитического никеля, в то время как покрытие с 11 %-ным содержанием его немагнитно. Термообработанные покрытия при прочих равных условиях более магнитны, чем нетермообработанные.

Как видно из табл. 6, нетермообработанные покрытия, полученные из кислого раствора, содержащие более 8 % фосфора, — неферромагнитны, а после 1 ч термообработки при 400 °С они становятся магнитными. Покрытия, полученные из щелочного раствора и содержащие до 5 % Р, в нетермообработанном состоянии ферромагнитны.

Таблица 6. Зависимость магнитных характеристик Ni—Р-покрытий и электролитического никеля от содержания фосфора и температуры термообработки

Покрытия	Содержание фосфора, %	Состояние	Магнитные характеристики		
			$H_c \times 10^{-3}$, А/м	B_r	B_m
				Тл	
Химически осажденный никель	5	В исходном состоянии	3,3	0,0045	0,014
		После термообработки	11,2	0,3—0,33	0,34—0,37
Электролитический никель	10	После термообработки	11,2	0,085	0,15—0,17
	—	—	3,2—9,6	0,02—0,45	0,7

Примечания: 1. Химически восстановленный никель из кислого раствора, содержащего 10 % Р, в исходном состоянии неферромагнитен. 2. H_c — коэрцитивная сила; B_r — остаточная магнитная индукция; B_m — максимальная индукция. 3. Термообработка при 400 °С в течение 1 ч.

Температура, при которой осуществляется термическая обработка, имеет большое влияние на магнитные свойства покрытия. Образцы, покрытые как в кислом, так и в щелочном растворе, помещали в печь, где выдерживали при заданной температуре и в условиях вакуума ($7 \cdot 10^{-2}$ Па) в течение 1 ч. После охлаждения и замера магнитных характеристик образцы вновь загружали в печь и повторно прогревали в течение 1 ч с повышением температуры на 25—50 °С, чтобы выявить взаимосвязь между магнитными свойствами покрытий, фазовыми и структурными превращениями в них. Результаты испытаний приведены в табл. 7.

В результате термообработки величина H_c увеличивается, достигая максимального значения после нагрева при 350 °С. При дальнейшем повышении температуры нагрева коэрцитивная сила уменьшается. Величина максимальной магнитной индукции зависит от содержания фосфора в покрытии и температуры термообработки. С повышением температуры нагрева величина максимальной магнитной индукции увеличивается, достигая наибольшего значения в интервале температур 350—500 °С. Дальнейший рост температуры нагрева приводит к снижению этой величины. С увеличением содержания фосфора в покрытии величина максимальной магнитной индукции снижается. На характер изменения величины остаточной магнитной индукции с повышением температуры обработки оказывает большое влияние содержание фосфора в осадке.

На рис. 8 показана зависимость коэрцитивной силы Ni—Р-покрытий с различным содержанием фосфора от температуры их термообработки в течение 1 ч. В результате термообработки величина H_c увеличивается, достигает максимального значения при нагреве до 325—375 °С, после чего коэрцитивная сила уменьшается; чем больше содержание фосфора в покрытии, тем выше значение коэрцитивной силы. При содержании в покрытии 9,6 % Р макси-

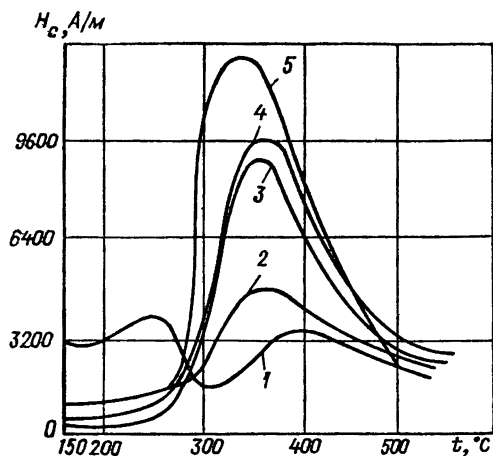


Рис. 8. Зависимость коэрцитивной силы при различном содержании фосфора в покрытиях от температуры их термообработки при выдержке в течение 1 ч:

- 1 — 3,1 % Р;
- 2 — 3,48 % Р;
- 3 — 7,02 % Р;
- 4 — 8,57 % Р;
- 5 — 9,6 % Р

Таблица 7. Зависимость магнитных свойств покрытий от содержания фосфора и режима термической обработки

Компоненты	Концентрация, г/л	Содержание Р, %	Часовой нагрев, °С	Магнитные характеристики		
				H_c , А/м	H B_m Тл	B_r , Тл
Хлористый никель (кристаллогидрат)	40	3,1	Без нагрева	$2,4 \cdot 10^3$	0,38	0,07
Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	5		300	$1,6 \cdot 10^3$	0,45	0,31
Лимоннокислый натрий	50		350	$2 \cdot 10^3$	0,45	0,37
Хлористый аммоний	25		500	$2,3 \cdot 10^3$	0,50	0,38
Хлористый никель (кристаллогидрат)	20	7,02	Без нагрева	$0,13 \cdot 10^3$	0,12	0,08
Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	20		300	$3,8 \cdot 10^3$	0,39	0,33
Лимоннокислый натрий	150		350	$5,7 \cdot 10^3$	0,40	0,33
Хлористый аммоний	25		500	$4,1 \cdot 10^3$	0,37	0,20
Хлористый никель (кристаллогидрат)	10	9,6	Без нагрева	Слабмагнитные		
Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	20		300	$10,4 \cdot 10^3$	0,28	0,24
Лимоннокислый натрий	150		350	$12,2 \cdot 10^3$	0,28	0,20
Хлористый аммоний	25		500	$3,6 \cdot 10^3$	0,24	0,08

мальное значение коэрцитивной силы $12,4 \cdot 10^3$ А/м достигалось при 325 °С, а у покрытий с 3,1 % Р — при 375 °С. Подобный же характер кривых с максимумами 300—350 °С отмечается и у других магнитных характеристик: максимальной магнитной индукции и прямоугольности петли гистерезиса.

3. Технологические процессы осаждения Ni—Р-покрытий

При нанесении покрытий химическим способом предъявляют повышенные требования к подготовке поверхности покрываемых деталей. Подробные сведения о подготовке поверхности перед покрытием приведены в 1-м выпуске «Библиотечки гальванотехника». Здесь же отмечено, что поверхность деталей перед химическим нанесением покрытия подготавливают теми же способами, что и при нанесении гальванических покрытий. Детали обезжиривают в органических растворителях и щелочных растворах; травление осуществляют в кислотах в присутствии ингибиторов коррозии так же, как и активирование. Составы растворов для химического никелирования приведены в ГОСТ 9.047—75. Однако в производственных условиях применяют более широкий ассортимент составов.

Основные показатели эффективности растворов — скорость образования покрытий при той или иной плотности загрузки; масса покрытия, полученного из 1 л раствора (т. е. выход металла), стабильность, зависимость этих величин от различных факторов (кислотности, температуры и т. д.).

Кислые растворы (рН 4,0—6,5) применяют при нанесении покрытий на детали из черных и некоторых цветных металлов (медь, латунь и др.), особенно когда их рабочие поверхности должны иметь высокие твердость, износостойкость и коррозионно-защитные свойства.

С течением времени скорость никелирования в некорректируемых кислых растворах постепенно уменьшается и через 6 ч работы процесс образования покрытий почти прекращается. При этом кислотность растворов возрастает, они мутнеют, на дно ванны выпадает нерастворимый осадок. Перегрев растворов и изменение оптимальной концентрации компонентов приводят к саморазряду и образованию никеля в объеме ванны. Практически установлено, что растворы с янтарнокислым натрием позволяют получать за то же время более толстый слой покрытия, чем растворы с уксусно- или лимоннокислым натрием. Кроме того, чем больше плотность загрузки ванны, тем меньше скорость осаждения покрытия за равный промежуток времени.

Необходимо иметь в виду, что поддержание в ходе реакции оптимальной величины рН, например гидроксидом натрия, мало повышает скорость осаждения химического никеля, что объясняется нарушением оптимальной концентрации его основных компонентов, а также накоплением в растворе побочных продуктов реакции.

Периодическое корректирование кислых растворов гипофосфитом способствует увеличению выхода никеля на 6—12 %. Одновременное корректирование кислых растворов солями никеля и гипофосфитом не дает существенного повышения выхода никеля по сравнению с корректированием одним гипофосфитом.

Характеристики кислых растворов значительно улучшаются, если вводить в них комплексобразующие, буферные и стабилизирующие добавки. Так, например, раствор, содержащий (г/л): сернистый никель 28, гипофосфит натрия 30, янтарную кислоту 18, корректировали солью никеля и гипофосфитом через каждые 30 мин. Средняя скорость никелирования в первые 8 ч работы составила 15,6 мкм/ч, а за 28—34 ч — 14 мкм/ч. Выпадение фосфитов в осадок было обнаружено после 7 ч работы. Добавление в раствор в качестве комплексобразователя яблочной кислоты (20 %) повысило среднюю скорость никелирования за первые 8 ч до 20,6 мкм/ч,

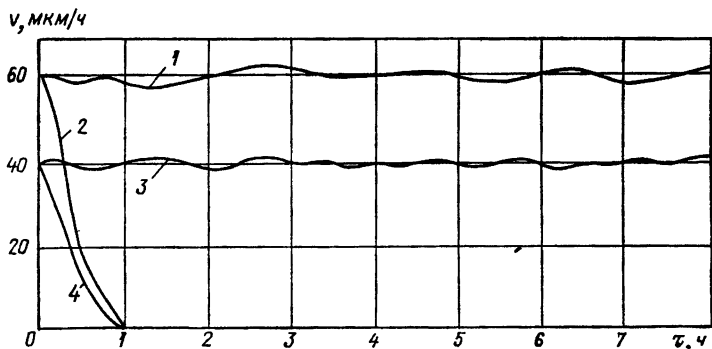


Рис. 9. Зависимость скорости осаждения покрытия от продолжительности никелирования в кислом растворе:

1 — с 15 мг/л сульфида свинца и корректированием; 2 — то же, без корректирования; 3 — с 15 мл/л аллилчепа и корректированием; 4 — то же, без корректирования

а за 21 ч — до 16,8 мкм/ч. Фосфиты обнаружили в растворе лишь после 19 ч работы, когда из ванны было извлечено 38,4 г никеля. Повышение концентрации яблочной кислоты до 40 г/л увеличило скорость осаждения покрытия за первый час до 21,3 мкм/ч, среднюю скорость за 18 ч — до 18,2 мкм/ч, за 30 ч — до 15 мкм/ч.

Фосфиты обнаружили лишь после 30 ч работы, когда из ванны были извлечены 53 г никеля. Вместо яблочной кислоты можно вводить в указанный раствор 15 г/л глицина или 8 г/л трилона Б. Для того чтобы фосфиты не взаимодействовали с растворами, применяют стабилизаторы, которые адсорбируются в ходе реакции на частицах коллоидного размера, препятствуя их превращению в центры кристаллизации, на которых бы осаждался никель, и предотвращая разложение раствора. Такими веществами являются сульфид свинца, аллилчеп (спиртовая настойка из лука и чеснока) и малеиновый ангидрид.

На рис. 9 показана зависимость скорости осаждения покрытия от продолжительности никелирования в кислом некорректируемом и корректируемом растворах с сульфидом свинца в качестве стабилизатора. Для этих целей применяют раствор следующего состава (г/л): хлористый никель 21, гипофосфит натрия 24, уксусно-кислый натрий 10, рН 5,2, температура 97—98 °С, плотность за-

грузки $1 \text{ дм}^2/\text{л}$. В обоих случаях начальная скорость никелирования в свежеприготовленных растворах составляет около 60 мкм/ч , однако некорректируемый раствор уже после 1 ч работы почти полностью выработался и осаждение никеля в нем прекратилось. В корректируемом растворе, когда концентрация компонентов и pH поддерживались на оптимальном уровне, такая скорость никелирования сохраняется длительное время. При использовании в том же растворе в качестве стабилизатора 15 м/л аллилчепа (вместо сульфида свинца) скорость никелирования снижается на $20\text{--}22\%$ по сравнению с первым случаем, однако и тогда при помощи корректирования можно использовать раствор длительное время. Применение в кислых растворах указанных стабилизаторов позволяет вести процесс при максимальной температуре и на наибольшей скорости. При этом возможно многократное корректирование растворов, что является чрезвычайно важным фактором в производственной практике так же, как возрастание выхода металла из кислых растворов до 50% .

На рис. 10 показана зависимость скорости осаждения покрытия от продолжительности никелирования в растворе с малеиновым ангидридом и без него. Из рисунка видно, что в растворе следующего состава (г/л): сернокислый никель 21, гипофосфит натрия 24, уксуснокислый натрий 10, pH $5,0\text{--}5,2$ и температура $82\text{--}84^\circ\text{C}$, при плотности загрузки $1 \text{ дм}^2/\text{л}$, содержащем $1,5\text{--}2 \text{ г/л}$ малеинового ангидрида, скорость покрытия на четвертом часу работы ванны почти в четыре раза выше, чем без этого стабилизатора.

В присутствии малеинового ангидрида можно вести процесс при более высокой температуре и соответственно с большей скоростью.

На рис. 11 показана зависимость работоспособности того же кислого раствора от наличия в нем малеинового ангидрида. Без него раствор при непрерывном снижении скорости через 7 ч работы полностью вышел из строя (кривая 2). Во втором случае появилась возможность его корректировать, вводя в ванну каждый час следующие концентрированные растворы (г/л): сернокислый никель 600; гипофосфит натрия 600; уксуснокислый натрий 200. Кроме

$V, \text{мкм/ч}$

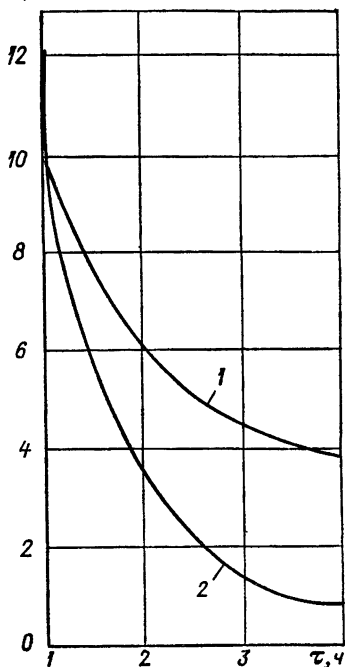


Рис. 10. Зависимость скорости осаждения покрытия от продолжительности никелирования в кислом растворе:

1 — с малеиновым ангидридом ($1,5\text{--}2,0 \text{ г/л}$); 2 — без малеинового ангидрида

того, через 3—4 ч в ванну добавляли уксуснокислый натрий, а через каждые 30 мин — 2 %-ный раствор гидроксида натрия по показаниям рН-метра. Перед очередным корректированием раствор фильтровали. В этом случае он работал в течение 22 ч при постоянной скорости реакции, оставаясь прозрачным и работоспособным (кривая 1).

Известны кислые растворы, в которых никель используется в виде соли органической (молочной) кислоты, благодаря чему эта соль одновременно действует и как буфер и как комплексо-

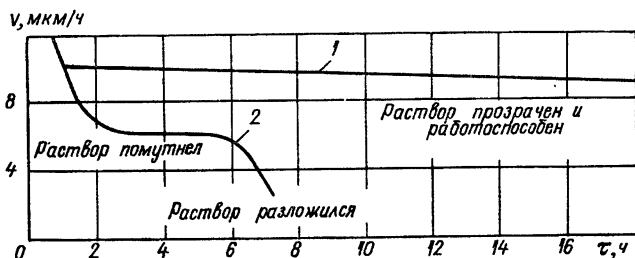


Рис. 11. Скорость осаждения покрытия в кислом растворе при ежечасном корректировании исходными компонентами:

1 — с малеиновым ангидридом; 2 — без малеинового ангидрида

образователь. Один из таких растворов (рН 4—4,5; $t = 95 \div 98^\circ\text{C}$) содержит никель молочнокислый (40 г/л), гипофосфит натрия (15 г/л). Раствор в работе стабилен, оптимальное значение рН устойчиво, ванну можно корректировать шесть-семь раз, качество покрытий высокое. Удаление фосфитов из ванны производят при помощи ионообменных смол.

С целью повышения стабильности и многоразового использования кислых растворов в них вводят сернистые вещества (тиомочевину, гипосульфит и др.), а также соединения некоторых металлов (сульфид свинца, хромовокислый свинец и др.), малое количество которых предотвращает саморазряд даже при высоких температурах. Составы кислых растворов, используемых в промышленности, приведены в табл. 8.

Щелочные растворы применяют главным образом при нанесении покрытий на коррозионно-стойкую сталь, алюминий, титан, магний, различные неметаллы, а также при необходимости осаждения многокомпонентных покрытий (сплавов) на основе никеля или кобальта (например, никель-кобальт-фосфорных или кобальт-вольфрам-фосфорных и других покрытий). При корректировании щелочные растворы могут работать длительное время благодаря наличию в их составе комплексообразователей (таких как лимоннокислый натрий и аммиак). Но в результате регулярного добавления гипофосфита в ванне растет концентрация фосфитов. Добавка хлористого никеля и аммиака увеличивает концентрацию хлористого аммония, что нежелательно. Так, в растворе при рН 8—9 следующего состава (г/л): хлористый никель 45; гипофосфит натрия 20; хлористый аммоний 45; лимоннокислый натрий 45 максимальная

Таблица 8. Состав и режим осаждения кислот растворов химического никелирования

Номер раствора	pH	Температура, °C	Скорость осаждения, мм/ч	Концентрация компонентов раствора, г/л									Сульфид свинца, мг/л	Молочная кислота	Янтарнокислый натрий	Янтарная кислота	Малеиновый ангидрид	Уксусная кислота, мл/л	Натрий уксуснокислый	Липофосфит натрия (кристаллогидрат)	Сернокислый никель (кристаллогидрат)	Хлористый никель (кристаллогидрат)	Липофосфит кальция	Натрий уксуснокислый	Уксусная кислота, мл/л	Малеиновый ангидрид	Янтарная кислота	Янтарнокислый натрий	Молочная кислота	Сульфид свинца, мг/л	Тиомочевина
1	4—6	90—92	8—12	30	—	10	—	10*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4,5—5,0	90—92	18—20	—	21	24	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5,3—5,5	90—92	10—12	—	17	—	—	8	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	4,5	85—87	12—15	30	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	4,5	90—92	12—14	—	30	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	4,0—4,5	75—80	12—15	6	—	7	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	4,5	85—88	8—10	17	—	—	—	8	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	4,5—5,5	90—99	35	20	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	5,5	90—99	47,5	16	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4,1—4,3	92—93	10—12	—	20	10—25	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,2—6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Вместо уксуснокислого натрия можно использовать лимоннокислый или гликолевокислый.

скорость никелирования (18—19 мкм/ч) наблюдалась при 88—90 °С. Увеличение концентрации гипофосфита свыше 26 г/л приводило к саморазряду раствора. Максимум скорости никелирования был получен при 25 г/л хлористого аммония. Изменение его концентрации (<20 или >75 г/л) снижало скорость никелирования, покрытия получались темными. Снижение концентрации лимоннокислого натрия до 20 г/л и превышение сверх 75 г/л также уменьшало скорость реакции. При отсутствии лимоннокислого

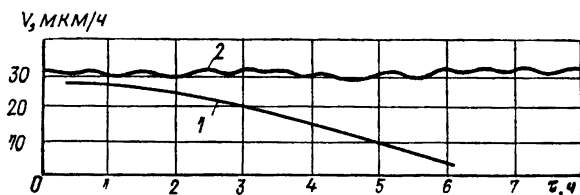


Рис 12 Зависимость скорости осаждения покрытия в щелочном растворе от продолжительности никелирования

1— без корректирования, 2 с корректированием

натрия осаждение покрытия прекращалось. Корректирование осуществлялось при помощи концентрированных растворов, содержащих 150 г/л хлористого никеля и 25 г/л гипофосфита натрия, что позволило долго поддерживать работоспособность раствора

В щелочных растворах, у которых молярное отношение соли никеля и гипофосфита, как и в кислых растворах, равно 0,4—0,5,

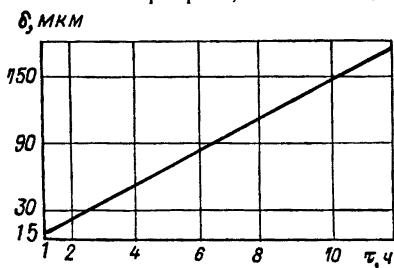


Рис 13 Зависимость толщины покрытия от продолжительности никелирования в щелочном растворе

скорость никелирования при прочих равных условиях возрастает. Например, раствор с рН 8,5—9,0 содержит (г/л): хлористый никель 21; гипофосфит натрия 24; хлористый аммоний 30; лимоннокислый натрий 45; аллилчеп 15 мл/л; аммиак до нужного рН; температура 96—97 °С; плотность загрузки 1 дм²/л.

На рис. 12 показана зависимость скорости осаждения покрытия в

щелочном некорректируемом и корректируемом растворах следующего состава (г/л) хлористый никель 20—21, гипофосфит натрия — 24, лимоннокислый натрий 45, хлористый аммоний — 30, аллилчеп — 15 мл/л, рН 9,0—9,5 при температуре 96—97 °С и плотности загрузки — 1 дм²/л.

В ряде случаев максимальная скорость никелирования в свежеприготовленном щелочном растворе ниже, чем в кислом. Снижение скорости никелирования в некорректируемом щелочном растворе происходит менее интенсивно, чем в кислом. Общая продолжительность работы корректируемого щелочного раствора значительно

выше, чем кислого. Следовательно, поддержание оптимальной концентрации компонентов щелочного раствора позволяет длительное время сохранять максимальную скорость никелирования на практически постоянном уровне ($\pm 5-8\%$): среднечасовая скорость никелирования составила 18—20 мкм/ч (за 24 ч).

Периодические увеличения и уменьшения скорости осаждения никеля, по-видимому, связаны с нестабильностью температурного режима в открытой емкости. Благодаря равномерной скорости осаждения в корректируемых щелочных растворах толщина покрытия находится в линейной зависимости от продолжительности работы ванны (рис. 13). Слабое выделение водорода в этих растворах показывает недостаточную концентрацию гипофосфита, бурное — чрезмерную его концентрацию, которую нельзя допускать во избежание саморазряда раствора.

Буферные и комплексообразующие добавки увеличивают выход никеля и из щелочных растворов. Например, из раствора следующего состава (г/л): хлористый никель 23; гипофосфит натрия 10; хлористый аммоний 47 — выход никеля составил 36,1 %, а при добавлении в этот раствор 20 г/л трилона Б — 39,5 %; 10 г/л α -аминоянтарной кислоты — 39,5 %. Кроме этих добавок, стабильность щелочных растворов повышают добавки сульфида

Таблица 9. Состав и режим осаждения щелочных растворов с органическими добавками

Номер раствора	рН	Температура, °С	Скорость осажде- ния, мм/ч	Концентрация компонентов раствора, г/л											
				Хлористый никель (крис- таллогидрат)	Сернокислый никель	Гипофосфит натрия	Лимоннокислый натрий	Уксуснокислый натрий	Винная кислота	Сернистая соль	Яблочная кислота	Гликокол	Сернокислый аммоний	Хлористый аммоний	Алгилчеп, мл/л
1	8,5—9,0	95—98	28—30	21	—	24	45	—	—	—	—	—	—	35	15—20
2	—	95—96	25—28	—	50	72	—	—	—	—	25	—	30	—	15—20
3	8,5—9,0	94—95	24—25	—	20	25	—	40	—	—	—	—	30	—	15—20
4	—	—	25—26	30	—	35	—	—	35	—	—	—	—	—	15—20
5	—	95—96	25—28	60	—	25	—	—	—	—	—	60	—	—	15—20
6	9,0—10,0	—	45—50	—	25	25	—	—	—	5	—	—	50	—	15—20

Т а б л и ц а 10. Состав и режим осаждения щелочных растворов с неорганическими добавками

Номер раствора	рН	Температура, °С	Скорость осаждения, мкм/ч	Концентрация компонентов раствора, г/л						
				Хлористый никель (кристаллогидрат)	Сернистый никель (кристаллогидрат)	Гипофосфит натрия	Хлористый аммоний	Пирофосфат натрия (калия)	Сернистый аммоний	Гидразинсульфат
1	8—9	90	5	30	—	10	100	—	—	—
2	10—10,5	70—75	20—25	25	—	25	15	60—70	—	—
3	8,2—8,5	85	15—18	—	30	10	—	—	30	—
4	8—10	90	9—10	—	29	—	—	—	—	13
5	8—11	65—75	15	—	25	25	—	50	—	—

свинца (15—20 мг/л) или аллилчепа (15—20 м/л). В связи с тем, что лимонно- или янтарнокислый натрий, как и другие соли органических кислот, сравнительно дороги, разработаны щелочные растворы, в которых соли органических кислот полностью или частично заменены солями минеральных кислот (табл. 9 и 10).

Универсальный раствор, используемый как для кислого, так и для щелочного раствора никелирования, содержит (г/л): хлористого никеля 30; гипофосфита натрия 25; хлористого аммония 30; янтарнокислого натрия 100; аммиака (25 %-ный раствор) 35 мл/л (с соответствующими рН 4,5—6,5 или 7—9).

4. Химическое никелирование металлов

Химическое никелирование стали, ковара, инвара и суперинвара.

Химическое никелирование указанных металлов и сплавов проводится в кислом гостированном растворе следующего состава (г/л) и режиме осаждения:

Сернистый или хлористый никель (кристаллогидрат)	20—25
Гипофосфит натрия	25—30
Ангидрид малеиновый	1,5—2,0
Сернистый аммоний	45—50
Уксусная кислота, мл/л	20—25
рН	5,0—5,5
Плотность загрузки, дм ² /л	1,0
Температура, °С	90—95
Скорость осаждения, мкм/ч	18—25

Химическое никелирование указанных металлов и сплавов проводится в щелочном растворе следующего состава (г/л) и режиме осаждения:

Сернокислый или хлористый никель (кристаллогидрат)	20—50
Гипофосфит натрия	10—25
Хлористый аммоний	35—55
Лимоннокислый натрий (трехзамещенный)	35—55
pH	7,5—9,0
Плотность загрузки, дм ² /л	1—2
Температура, °C	78—88
Скорость осаждения, мкм/ч	8—12

После нанесения покрытия детали подвергают термической обработке при 200—220 °C в течение 1—2 ч для снятия внутренних напряжений. Для повышения твердости покрытия детали нагревают при температуре 400 °C в течение 1 ч.

Снятие недоброкачественного никелевого покрытия производят в растворе следующего состава:

Серная кислота (плотность 1,84), части по объему	1
Азотная кислота (плотность 1,4), части по объему	2
Сернокислое железо (окисное), г/л	5—10
Плотность загрузки, дм ² /л	1
Температура раствора — комнатная	

Для снятия недоброкачественных покрытий можно применять раствор, состоящий из 7 частей по объему азотной кислоты (плотность 1,4) и 3 частей по объему уксусной кислоты (98 %-ной).

Химическое никелирование меди и ее сплавов. Для никелирования меди и ее сплавов рекомендуют щелочной раствор, применяемый для химического никелирования стали (см. табл. 9 и 10). Корректирование осуществляют концентрированными растворами соли никеля и гипофосфита, а также добавлением аммиака.

Снятие недоброкачественного никелевого покрытия осуществляют в растворе такого же состава, как и для стальных деталей.

Химическое никелирование алюминия. Химическое никелирование алюминия применяют для защиты от коррозии, повышения твердости, износостойкости, электропроводности, обеспечения пайки. Можно рекомендовать кислый и щелочной растворы, указанные в табл. 8—10.

Для прочного сцепления химического никеля с алюминием необходимо сделать предварительную двойную цинкатную обработку алюминиевой поверхности.

Первая обработка производится в течение 15—30 с при комнатной температуре в растворе, содержащем 95—105 г/л окиси цинка и 450—550 г/л гидроксида натрия. После цинкатной обработки слой цинка снимается в растворе, содержащем 300—400 г/л азотной кислоты (плотность 1,4), в течение 15—20 с при комнатной температуре, а затем производят повторную цинкатную обработку в том же растворе и по тому же режиму, что и первая.

Иногда перед химическим никелированием после всех подготовительных операций на алюминий наносят тонкий слой контакт-

ного никеля под током из раствора хлористого никеля (200 г/л) с соляной кислотой (50—80 г/л) в течение 2—3 мин. Катодная плотность тока 2—3 А/дм², аноды — никелевые.

Для алюминиевых сплавов марок Д1, Д16, АМц перед химическим никелированием на одном из заводов применяют следующую технологическую подготовку: травление в растворе, содержащем 100 г/л гидроксида натрия и 40 г/л хлористого натрия при 60 °С в течение 30 с, осветление в течение 5—10 с в 35 %-ном растворе азотной кислоты; матирование в течение 60 с в растворе, состоящем из 1 части по объему плавиковой кислоты и 2 частей по объему соляной кислоты, активирование в течение 60 с в 5 %-ном растворе соляной кислоты.

Химическое никелирование осуществляют в кислом растворе, содержащем 15 г/л уксуснокислого никеля, 10 г/л гипофосфита натрия, 6,2—6,5 мл/л 98 %-ной уксусной кислоты, 0,02—0,03 г/л тиомочевины при температуре 90 ± 2 °С. Плотность загрузки 2 дм²/л, скорость осаждения 10—12 мкм/ч, рН 4,1—4,3. Кроме того, химическое никелирование осуществляется и в щелочном растворе.

После никелирования производят термическую обработку в течение 1—2 ч при 200—220 °С для снятия внутренних напряжений. Удаление некачественного никелевого покрытия производят электрохимическим способом в растворе, содержащем 1070—1200 г/л серной кислоты и 8—10 г/л глицерина, при комнатной температуре, анодной плотности тока 5—10 А/дм², напряжении 12 В; катоды — свинцовые.

Химическое никелирование магниевых сплавов. Магний и его сплавы относятся к наиболее легким и прочным металлам, поэтому химическое никелирование этих металлов находит большое применение в промышленности. Однако вследствие высокой химической активности магния и его сплавов при подготовке поверхностей изделий к нанесению покрытия возникают определенные трудности.

Так как при химическом никелировании одновременно протекают два процесса (травление магния и осаждение никеля), обычные растворы химического никелирования непригодны к использованию.

Перед химическим никелированием изделия из магниевых сплавов травят в 20—30 %-ном растворе гидроксида натрия. Состав химического никелирования для магниевых сплавов (г/л):

Никель сернокислый (кристаллогидрат)	20
Гипофосфит аммония	30
Пирофосфорнокислый натрий	50
Температура раствора, °С	50—70
рН	9—10

После химического никелирования изделия подвергают термической обработке при температуре 150—200 °С в течение 1 ч.

Химическое никелирование цинковых сплавов. Перед химическим никелированием детали обезжиривают в растворе обычного состава, промывают в горячей и холодной воде и обрабатывают в горячем 50 %-ном растворе гидроксида натрия в течение 20—30 с.

Состав раствора для химического никелирования следующий (г/л):

Хлористый (серноокислый) никель (кристаллогидрат)	25—30
Гипофосфит натрия (калия)	25—30
Пирофосфат натрия (калия)	30
Карбонат натрия (калия)	40—45
Температура раствора, °С	45—50
Скорость осаждения, мкм/ч	10—15

Необходимого значения рН 9,5—10,0 достигают добавлением аммиака.

Химическое никелирование титана. Химическое никелирование титана используют для улучшения внешнего вида и условий пайки, но нанесение покрытий на титан затруднено окисной пленкой толщиной порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мкм. Для удаления окисной пленки поверхность титана подвергают гидропескоструйной обработке, травлению или применяют оба этих метода.

Кроме удаления окисной пленки для прочного сцепления покрытия с титаном надо создать предохраняющий титан от окисления промежуточный слой из контактно-осажденного металла или из фторидной или гидридной пленки. Для получения фторидной пленки детали из титана травят в растворе, содержащем 250—300 г/л азотной кислоты и 15—20 мл/л 40 %-ной плавиковой кислоты, в течение 1—3 мин при комнатной температуре.

Затем эти детали обрабатывают под током в растворе из 875 мл/л уксусной кислоты и 125 мл/л 40 %-ной плавиковой кислоты при плотности тока 2 А/дм^2 и напряжении 2—3 В в течение 5 мин. Катоды изготовляют из коррозионно-стойкой стали марки 1Х18Н9Т.

В других случаях детали травят в растворе, содержащем 220—240 г/л серной кислоты, при температуре 65—70 °С в течение 3—5 мин. Для получения на поверхности титана гидридной пленки титановые детали обрабатывают в серной или соляной кислоте или в смесях этих кислот.

Для получения пленки контактного цинка детали из титана обрабатывают в растворе следующего состава: этиленгликоль 800 мл/л; плавиковая кислота (40 %-ная) — 20 мл/л и фтористый цинк — 100 г. Время обработки без тока 1,5—2 мин при рН 1—2 или под током в течение 2—3 мин при катодной плотности тока $0,1\text{—}5 \text{ А/дм}^2$.

Можно рекомендовать еще один метод подготовки титановых деталей перед покрытием: обезжирить детали из титана и травить в 40 %-ном растворе серной кислоты при температуре 80 °С в течение 30 мин или в растворе 35 %-ной соляной кислоты при температуре 50 °С в течение 20 мин. После этого детали погружают на 2—3 с в раствор, содержащий 220 г/л серноокислого никеля, 120 мл/л соляной кислоты (плотностью 1,19) и 20—40 г/л фтористого аммония.

В результате обработки образуется тонкая пленка контактно-осажденного никеля, надежно защищающая поверхность титана от окисления и являющаяся подслоем для дальнейшего осаждения покрытия. На пленку можно наносить покрытия как химическим, так и электрохимическим способом.

Химическое никелирование может осуществляться в кислых и щелочных растворах. Прочность сцепления химического никелевого покрытия с поверхностью титана повышают термической обработкой. После выдержки при температуре 400 °С в течение 1 ч детали из титана, покрытые химическим никелем, имеют прочность сцепления до 150 МПа (по гидридной пленке, полученной травлением в концентрированной соляной кислоте); при этом получается максимальная твердость. При обработке при температуре 600—700 °С можно получить большую прочность сцепления (200—250 МПа), но меньшую твердость.

Как было отмечено ранее, получаемые химическим восстановлением никелевые покрытия могут быть использованы для повышения износостойкости новых деталей, а также для восстановления работоспособности изношенных деталей, защиты изделий от коррозии. Наиболее широко применяют повышение износостойкости пресс-форм с помощью химического никелирования. Применение его наиболее целесообразно для штампов и пресс-форм сложной конфигурации, где хромирование весьма затруднено.

Технологический процесс химического никелирования пресс-форм имеет некоторые особенности: осуществляется особо тщательная предварительная подготовка поверхности с целью удаления загрязнений в труднодоступных местах. Термическую обработку покрытий на пресс-формах, изготовленных из инструментальных сталей, проводят в два этапа: 1) нагрев изделия со скоростью 400 °С в минуту в течение 1—1,5 мин с тем, чтобы в покрытии произошли структурные превращения, обеспечивающие необходимую твердость; 2) 3—4-часовой нагрев при 200 °С для повышения адгезии покрытия с основой.

Для избежания цветов побежалости на поверхности пресс-форм, которые могут появиться после термической обработки в обычной атмосфере, рекомендуется перед термической обработкой нанести на поверхность пресс-форм кистью или тампоном обмазку, содержащую 300 г/л окиси цинка и 80—100 г/л борной кислоты.

Повторное никелирование при износе пресс-форм можно осуществлять без снятия покрытия. Пресс-формы, покрытые химическим никелем, служащие для прессования резин, обрабатываются силиконовой смазкой или натираются графитовым карандашом во избежание прилипания резин. В качестве примера защиты деталей от коррозии можно назвать химическое никелирование деталей часовых механизмов: колонок, анкерных вилок, рычагов, фиксаторов, регуляторов, крепежных деталей и др. Применение Ni—Р-покрытия на часовых заводах позволило практически исключить случаи коррозионных поражений часовых деталей в процессе их сборки и эксплуатации.

Химическое никелирование применяют для покрытия внутренних поверхностей труб сложной формы (змеевиков). Особенностью химического никелирования в этом случае является непрерывное прокачивание рабочего раствора (кислого или щелочного), причем скорость и объем прокачиваемого раствора в единицу времени будут зависеть от диаметра труб. Так, например, при диаметре стальной трубы 22×16 мм скорость прокачивания должна составлять не менее 0,12 м/с, а объем прокачиваемого раствора — не менее 1,8 л/мин.

Ni—P-покрытия, нанесенные на алюминиевые сплавы, обеспечивают хорошую смачиваемость обрабатываемых участков припоями, что способствует получению доброкачественных паяных швов при помощи так называемых мягких припоев, т. е. с низкой температурой плавления, чем исключается опасность разупрочнения алюминиевого сплава или коробления конструкции. Обладая высокими защитными свойствами, они позволяют также получать стойкие в коррозионном отношении паяные соединения. Толщина Ni—P-слоя в этом случае должна быть не менее 20 мкм. Покрытие наносят по описанной выше технологии. Пайку деталей из алюминиевого сплава Д16 с Ni—P-покрытием осуществляют паяльником с применением стандартного оловянно-свинцового припоя ПОС-61 и флюсом на основе хлористого цинка с добавлением хлористого аммония.

В промышленности находят применение алюминиевые трубчатые детали, у которых соединение фланцев с трубой осуществляется способом склеивания эпоксидными клеями с наполнителями. *Алюминиевые детали с клеевыми швами* перед химическим никелированием предварительно анодируются в серной кислоте. Перед металлизацией клеевой шов зашкуривают для придания его

Т а б л и ц а 11. Основные неполадки при химическом никелировании

Неполадки	Возможные причины	Способы устранения
Для кислых и щелочных растворов		
Частичное осаждение никеля на поверхности ванны	Касание деталями дна или стенок ванны в процессе никелирования	Устранение касания деталями дна или стенок ванны
Самопроизвольное осаждение никеля в виде черных точек на деталях и поверхности ванны	Плохая очистка раствора Наличие в воде механических загрязнений	Раствор отфильтровать, ванну промыть азотной кислотой, разбавленной 1:1, а затем водой с применением щетки
Отслаивание никелевого покрытия	Плохая подготовка поверхности перед никелированием	Улучшить подготовку поверхности
Наличие непокрытых мест на деталях	Образование газовых мешков, неравномерное омывание деталей раствором	Производить встряхивание деталей
Для кислых растворов		
Грубый шероховатый осадок	pH ниже 3, повышенная температура	Откорректировать pH добавлением раствора щелочи, снизить температуру
Растрескивающийся хрупкий осадок	pH выше 5,8	Подкислить раствор кислотой

поверхности шероховатости, обезжиривают органическим растворителем и активируют раствором, содержащим 1 г/л хлористого палладия и 10 мл/л соляной кислоты (плотность 1,19).

Активирующий состав наносят кистью в три-четыре приема с промежуточной сушкой каждого слоя на воздухе. Перед химическим никелированием детали с обработанным швом погружают в раствор, содержащий 30 г/л гипофосфита натрия, при температуре 30—40 °С и выдерживают в течение 20 мин для восстановления хлористого палладия до металлического. Затем промывают детали и наносят покрытие химическим никелем в обычном кислом электролите (не менее 15 мкм). После химического никелирования клевого шва наружная поверхность алюминиевых деталей подвергается защите соответствующими лакокрасочными материалами.

Изоляция подвесочных приспособлений и мест, не подлежащих покрытию. Защита мест, не подлежащих покрытию, и подвесочных приспособлений производится эмалями ХВЛ-21, ХВЭ-16, ХВЭ-19; эпоксидной смолой типа ЭД-5 или мастикой из клея № 88 с наполнителем из окиси хрома. Изоляцию из мастики снимают бензином или этилацетатом, а изоляцию из хлорвиниловых эмалей — бензином или толуолом.

Основные неполадки при химическом никелировании. При работе с растворами химического никелирования возникают различные неполадки: осаждение никеля на стенках и дне ванны, отслаивание никелевого покрытия и др., которые нужно устранять. Примеры неполадок и способы их устранения приведены в табл. 11.

5. Химическое никелирование неметаллических материалов (пластмасс и неорганических диэлектриков)

Детали из неметаллических материалов с металлическими покрытиями широко внедряются в автомобилестроение, радиотехническую промышленность и другие отрасли, поэтому вопрос о способах химического осаждения металлов в сочетании с гальваническим является очень современным.

Металлизацию производят путем обработки неметаллических деталей в растворах, в которых металлические покрытия образуются в результате восстановления ионов металла, присутствующих в растворе, под действием восстановителей. Полученный тонкий слой восстановленного металла затем доращивают гальваническим способом до необходимой толщины. Химико-электролитический способ металлизации обеспечивает получение большого количества покрытий по видам и толщинам, не требуя для его выполнения сложного оборудования, дает возможность получить равномерные по толщине покрытия и хорошее сцепление покрытий с основой.

Подготовка поверхности пластмасс. Химическому осаждению металлов из пластмассы предшествуют операции обезжиривания, травления и активирования. Особенно важна операция активирования, ибо в результате ее выполнения на поверхности пластмассы образуются микроскопические зародыши, обычно из палладия или серебра, диаметром в несколько тысячных микрометра, которые служат катализаторами последующей реакции химического восстановления металлов.

Подготовка поверхности заключается в механической или химической обработке с целью создания на поверхности шерохо-

ватости, обеспечивающей необходимую прочность сцепления, а также для удаления жировых пленок. К механической обработке относят такие операции, как гидроабразивная обработка. Иногда в опытном производстве необходима шероховатость поверхности получают обработкой шлифовальной шкуркой. Мелкие детали можно обрабатывать во вращающихся барабанах вместе с шлифовальными материалами. Но механическая обработка поверхности пластмасс не дает хорошего сцепления покрытий с поверхностью и ухудшает декоративные качества. Поэтому механическую подготовку стараются заменить химическими способами обработки поверхности.

В основном механическая обработка применяется при металлизации термореактивных пластмасс, таких как пресс-материалы типа АГ-4, карболиты из пресс-порошков марок К-18-2; К-124-38 и других пластмасс, полученных в результате полимеризации фенолформальдегидных композиций.

Обработку шлифовальными порошками производят в установках, где смесь воды и электрокорунда с зернистостью №№ 12, 16, 20 подается сжатым воздухом под давлением 0,15—0,20 МПа. Продолжительность обработки подбирается опытным путем в зависимости от размеров деталей, природы пластмассы и требуемой шероховатости. Контакт абразивных материалов с поверхностью деталей продолжается в пределах 1—3 с, а при использовании сухих абразивных порошков — 0,5—1 с. По окончании этой операции осуществляется обдувка чистым сжатым воздухом для удаления оставшихся частиц абразива и разрушенной пластмассы.

Операция обезжиривания производится после механической обработки и перед химическим травлением в последнем случае задача обезжиривания заключается в обеспечении равномерного травления поверхности пластмасс. Обезжиривание пластмасс осуществляется в органических растворителях или щелочных водных растворах, с добавками поверхностно-активных веществ.

Органические растворители пригодны для удаления с поверхности парафинов, восков и других неомыляемых органических загрязнений. Для обезжиривания подбирают такие растворители, которые не растворяют обезжириваемые пластмассы, а также не вызывают ее набухания или растрескивания. Для обезжиривания пластмасс применяют растворители, приведенные ниже:

Полиолефины	Ацетон, ксилол
Поликарбонат	Метиловый спирт, трихлорэтилен
Полистирол	Этиловый и метиловый спирты, трихлорэтилен
Сополимеры стирола	Этиловый спирт, трихлорэтилен, петролейный эфир
Поливинилхлорид	Этиловый и метиловый спирты, ацетон, трихлорэтилен
Фторопласты	Ацетон
Полиакрилаты	Метиловый спирт
Полиметилметакрилат	Метиловый спирт, четыреххлористый углерод, фреоны
Полиэфиры	Ацетон

Эпоксидные смолы	Метиловый спирт, ацетон
Полиформальдегид	Ацетон
Полиамиды	Бензин, трихлорэтилен
Аминопласты	Метиловый спирт
Фенопласты	Метиловый спирт, ацетон, трихлорэтилен, уайт-спирит

Хорошим средством для обезжиривания пластмасс являются также фреоны.

Щелочные растворы для обезжиривания пластмасс по составу похожи на растворы, применяемые для обезжиривания металлов. Для создания щелочной среды применяются легко гидролизующиеся соли. Например, предлагается щелочной раствор следующего состава (г/л). тринатрийфосфат 15—20; сода кальцинированная 15—20; моющее средство «Прогресс» 5—10; температура раствора 50—60 °С, продолжительность обработки от 5 до 15 мин.

Из поверхностно-активных веществ наиболее употребительны оксипетилированные алкилфенолы (ОП-7; ОП-10, ОП-20; ОП-30), так как они не образуют пены и почти не остаются на поверхности пластмасс.

После обезжиривания следует травление. Эта операция обеспечивает возможность получения прочно сцепленных металлических покрытий. В результате химической обработки в растворах, содержащих сильные окислители, поверхностный слой пластмассы частично разрушается с образованием микрошероховатости и изменяется химическая природа выходящих на поверхность полимерных молекул. Поверхностный слой начинает легко смачиваться водой (становится гидрофильным) вследствие образования полярных групп.

При травлении пластмасс типа АБС характер поверхности внешне не изменяется, но образовавшиеся по всей поверхности микроуглубления обеспечивают высокую прочность сцепления металлического слоя вследствие заполнения этих углублений частицами химически осаждаемого металла. По такой же схеме происходит травление сополимеров стирола типа СНП, МСН, НСМ. Другие же типы пластмасс при травлении подвергаются поверхностному разрушению, что создает необходимую шероховатость.

Травильные растворы используются недолго, так как в процессе травления пластмасс происходят весьма существенные изменения в составе растворов, которые в заводских условиях невозможно установить химическим анализом. Если значительно увеличивается время травления, растворы полностью заменяют. Рецептуры, приведенные в табл. 12, служат для приготовления новых травильных растворов.

После выполнения операции травления необходимо очень тщательно отмыть поверхность пластмассовых деталей от остатков кислот и других компонентов травильных растворов. Поэтому осуществляется промывка деталей в трех промывочных ваннах: промывка в холодной воде 1—2 мин; промывка в горячей воде 15—30 с; промывка в холодной воде 15—30 с. Для снижения расхода воды промывочные операции следует проводить в двухсекционных ваннах каскадного типа.

Т а б л и ц а 12. Составы растворов и режимы травления

Тип пластмассы	Концентрация компонентов растворов, г/л				Режим травления	
	Хромовый ангидрид	Кислота серная	Кислота фосфорная	Гидроксид натрия	Температура, °С	Время обработки, мин
АБС-пластмассы	370	400	—	—	65—70	10—15
АБС »	65	700	—	—	50—55	10—20
Полиэтилен	80	1460	—	—	80—85	15—20
Полипропилен	80	1460	—	—	80—90	20—30
АГ-4с	15	770	460	—	105—110	15—20
Дозированный стекловолокнит ДСВ-2Р-2М	15	770	460	—	90—95	15—20
Поликарбонат	—	—	—	300	100—105	20—30

Подготовка поверхности неорганических диэлектриков. К неорганическим диэлектрикам относятся керамика, стекло, фарфор, слюда, ситаллы, ферриты. Металлизацию неорганических диэлектриков применяют для придания поверхности деталей свойств металла: электропроводности, способности к пайке, теплопроводности. Металлизацию стекла используют для получения зеркал. Силикатные материалы (стекло, кварц, ситаллы, слюда и т. п.) подвергают сначала химическому обезжириванию, а затем обработке в хромовой смеси и в растворе плавиковой кислоты.

Для химического обезжиривания детали погружают на 10—15 мин в щелочной раствор, содержащий (г/л): гидроксид натрия 40—50; карбонат натрия 50—80; тринатрийфосфат 40—50; ОС-20 3—8.

Раствор подогревают до температуры 60—70 °С. После химического обезжиривания необходимо сделать промывку в горячей и холодной проточной воде. Для окончательной очистки поверхности от посторонних веществ производят обработку в хромовой смеси, содержащей от 10 до 30 г двуххромовокислого калия на 500—600 мл концентрированной (плотность 1,84) серной кислоты, при комнатной температуре. Обработку осуществляют от 20 мин до 1—1,5 ч. Для отмывки деталей от хромовой смеси промывку производят в проточной воде в течение 2—3 мин.

С целью матирования поверхности, т. е. создания микрошероховатости, необходимой для получения прочного сцепления покрытия, используют растворы с плавиковой кислотой, которые хорошо растворяют материалы с содержанием кремния. Составы растворов готовят смешением концентрированной серной кислоты и плавиковой кислоты в отношении 4:1. Обработку производят при комнатной температуре в течение 5—10 мин. После промывки в проточной и дистиллированной воде следуют операции sensibilization, активации и химического осаждения металлов.

Ферритовые материалы после обезжиривания в щелочном растворе и промывок подвергают кипячению в растворе перекиси водорода (10—15 %-ного) и легкому травлению в смеси плавиковой, серной и соляной кислот в течение 1—10 с.

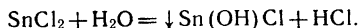
Подготовку поверхности керамических деталей осуществляют щелочным обезжириванием и тщательной промывкой. Химическая обработка для создания микрошероховатостей не производится, так как поверхность керамических деталей всегда имеет шероховатость.

Химическое восстановление никеля является автокаталитической реакцией, так как металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Но для начального периода восстановления металла необходимо, чтобы покрываемая поверхность имела каталитические свойства, которые создаются в результате выполнения операции, называемой активированием. *Активирование* заключается в том, что на обрабатываемую поверхность химическим путем наносят чрезвычайно малые количества металлов, являющихся катализаторами реакции химического восстановления никеля. Такими катализаторами являются коллоидные частицы или малорастворимые соединения палладия, платины, золота, серебра. Самое широкое распространение получил палладий, обладающий высокой каталитической активностью.

Образование каталитического слоя в виде металла, находящегося в коллоидном состоянии, осуществляется в две стадии: 1) *сенсibilization* — нанесение пленки раствора, восстанавливающего каталитический металл (палладий) из раствора его соли; 2) *активирование* — погружение в раствор соли металла-катализатора и восстановление его до металлического состояния в пленке раствора, прилегающей к поверхности диэлектрика.

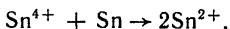
Самым эффективным способом sensibilization является обработка поверхности в растворе солей двухвалентного олова. Наиболее распространенный раствор состава: олово хлористое 20 — 25 г/л; кислота соляная (плотность 1,2) 40—60 мл/л.

Соляная кислота необходима для предотвращения гидролиза хлористого олова и получения стабильного прозрачного раствора, используемого при комнатной температуре. Продолжительность выдержки может колебаться в пределах от 0,5 до 15 мин. После sensibilization необходимо детали промыть в холодной воде, при этом происходит гидролиз хлористого олова по реакции:



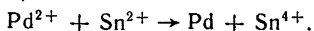
Раствор для sensibilization *приготавливают и корректируют* следующим образом. Расчетное количество хлористого олова растворяют в дистиллированной воде, в которую добавлена соляная

кислота в соответствии с рецептурой. Раствор перемешивают, дают отстояться и затем сливают в рабочую ванну. В результате окисления раствора кислородом воздуха происходит частичное образование четырехвалентного олова (Sn^{4+}), которое весьма склонно к гидролизу в кислой среде, вследствие чего раствор мутнеет. Чтобы избежать этого явления, рекомендуется в раствор опустить несколько гранул металлического олова, в присутствии которого четырехвалентное олово восстанавливается до первоначального двухвалентного состояния:



Для качественной оценки пригодности раствора сенсибилизации одну часть данного раствора смешивают примерно с равным объемом свежеприготовленного раствора для активирования. Раствор пригоден к работе, если полученная смесь окрашивается в красный или коричнево-красный цвет. Раствор для сенсибилизации заменяется свежеприготовленным, если он мутнеет или появляется отрицательная реакция с раствором активирования.

Процесс активирования заключается в том, что на поверхности диэлектрика, сенсибилизированной двухвалентным оловом, происходит реакция восстановления ионов каталитического металла (палладия) по реакции:



Металлический палладий в коллоидном виде равномерно распределяется тончайшим слоем по всей поверхности обрабатываемой детали.

Для активирования любых типов пластмасс и других диэлектрических материалов применяется раствор 1, содержащий 0,5—1,0 г/л хлористого палладия и 12—18 г/л соляной кислоты.

Для активирования деталей из диэлектрических материалов, сопряженных с металлическими поверхностями (медь, латунь, бронза), рекомендуется раствор 2, содержащий 4 г/л хлористого палладия, 12 г/л трилона Б и 350 мл/л гидрата окиси аммония (25 %-ный раствор). В этом растворе палладий находится в виде прочного аммиачно-трилонатного комплекса, поэтому контактного выделения палладия на металле не происходит. Выдержка деталей в ванне активирования составляет 2—3 мин. После активирования следует тщательная промывка в воде и затем химическое меднение.

Для приготовления раствора 1 расчетное количество хлористого палладия тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в сосуд с дистиллированной водой, предварительно подкисленной соляной кислотой в соответствии с рецептурой, и нагревают до температуры 50—80 °С до полного растворения хлористого палладия. Приготовленный раствор переносят в рабочую ванну. Для качественной оценки пригодности раствора активирования одну часть указанного раствора смешивают с равным объемом свежеприготовленного раствора сенсибилизирования. Раствор пригоден к работе, если полученная смесь окрашивается в красный или коричнево-красный цвет. Бурый осадок, выпадающий при попадании ионов олова из раствора сенсибилизирования вследствие плохой промывки, удаляют периодическим фильтрованием. *Корректирование* раствора по содержанию хлористого палладия производят по данным химического анализа.

Для приготовления раствора 2 расчетное количество размельченного хлористого палладия растворяют в заданном количестве аммиака при температуре от 50 до 60 °С. В охлажденный до температуры 18—30 °С раствор вводят при перемешивании нужное количество трилона Б, доливают дистиллированную воду до уровня и отфильтровывают. Хранить его надо в плотно закрытой таре. Необходимо анализировать раствор на содержание хлористого палладия не реже одного раза в неделю. Корректирование раствора требуется производить концентрированным раствором активатора на основании химического анализа. Растворы для активирования на основе хлористого палладия пригодны во всех случаях металлизации.

В настоящее время начинает применяться способ так называемого прямого активирования в растворах, содержащих одновременно соли двухвалентного олова и палладия. Растворы для прямого активирования называют также совмещенными растворами. Применение совмещенного раствора для прямого активирования технологически более перспективно, так как исключает необходимость довольно сложного корректирования двух взаимосвязанных растворов сенсibilизации и активирования и сокращает количество ванн на линиях металлизации. Совмещенный раствор активирования имеет следующий состав (г/л):

Хлористый палладий	0,8—1,0
Хлористое олово	40—45
Калий хлористый	140—150
Соляная кислота (плотность 1,19), мл/л	160—200

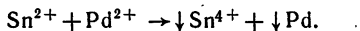
Совмещенный раствор является, по мнению многих исследователей, смесью комплексной соли палладия и его коллоидных частиц с преимущественным количеством комплексной соли.

Механизм процесса активирования в совмещенном растворе достаточно сложен и может быть представлен следующими этапами:

1) заполнение катализатором микровпадин и адсорбция его на поверхности;

2) в результате взаимодействия с водой происходит гидролиз комплексной соли с образованием труднорастворимого $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, который захватывает частицы хлористого палладия. Следовательно, на поверхности пластмассы создаются желеобразные частицы из смеси $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ и PdCl_2 ;

3) обработка в растворе «ускорителя», содержащего 120 г/л бифторида аммония и имеющего кислую среду. В кислой среде $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ растворяется, в результате чего образуются свободные ионы Sn^{2+} , сразу же вступающие в реакцию с имеющимися на поверхности ионами Pd^{2+} по реакции:



Следовательно, в поверхностном слое будут существовать мелкие частицы металлического палладия, окруженные более крупными частицами гидроокисных соединений четырехвалентного олова

4) промывка в воде, что помогает удалить частицы гидроокиси четырехвалентного олова, а на поверхности остаются в коллоидном виде адсорбированные частицы металлического палладия.

Очень важное значение в процессах прямого активирования имеют промывочные операции, так как при малой по времени про-

мывке не произойдет гидролиза каталитического комплекса (первая промывка) и не будет удален слой гидроокиси четырехвалентного олова, обволакивающий частицы металлического палладия (вторая промывка). Увеличение времени промывки может привести к удалению реагирующих компонентов и тогда не будет успешного активирования.

Следовательно, при использовании совмещенного раствора необходимо предусмотреть следующие операции: погружение в совмещенный раствор на 0,5—1 мин; промывку в воде (2 мин); погружение в раствор ускорителя на 1 мин; промывку в воде (2 мин).

Для приготовления совмещенного раствора рассчитанное количество хлористого палладия растворяют в слабо нагретой соляной кислоте. Соляную кислоту берут из расчета 6 мл кислоты на 1 г хлористого палладия. Раствор после охлаждения необходимо разбавить дистиллированной водой (20 мл воды на 1 г хлористого палладия). Хлористое олово растворяют в подогретой соляной кислоте при соотношении 2 г хлористого олова на 1 мл соляной кислоты. После охлаждения раствор разбавляют удвоенным количеством дистиллированной воды. Раствор хлористого олова довольно медленно вливают в раствор хлористого палладия и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 90—100 °С. В полученный раствор вливают хлористый калий и соляную кислоту, растворенные в воде. При уменьшении содержания хлористого палладия до 0,2—0,3 г/л раствор корректируют введением концентрированного раствора хлористого палладия в соляной кислоте. При уменьшении содержания хлористого олова до 10—12 г/л раствор корректируют введением кристаллического хлористого олова, после чего раствор прогревают в течение 10—12 мин при температуре 60—70 °С. При образовании осадка или уменьшении активирующего эффекта раствор необходимо корректировать по всем компонентам и прогревать в течение 10—20 мин при температуре 60—70 °С без последующей фильтрации.

На пластмассы, которые нельзя непосредственно металлизировать, наносят адгезионные слои. Последние представляют собой лаковые пленки с наполнителем или без него, обладающие высокой адгезией как к металлу, так и неметаллу. В качестве адгезионных слоев без наполнителя используют термореактивные смолы (типа полиамидноэпоксидных, фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных, алкидных, полиамидов, полиэтанов и полиэфиров). Их используют при металлизации изделий из фенольной пластмассы, сополимеров, винилацетата, ацетатцеллюлозы, стекла и стеклотканей. Адгезионный слой наносят на изделие поливом или при помощи «валика». Толщина слоя 25—125 мкм; слой отверждают, затем металлизуют и при соответствующей для данного материала температуре и давлении осуществляют окончательное отверждение. В качестве наполнителя адгезионной пленки для обеспечения требуемой степени шероховатости поверхности используют окись железа, электрокорунд, наждак. Для получения высокой степени шероховатости поверхности рекомендуется использовать в качестве наполнителя порошки, растворимые в кислотах или воде, например карбонат кальция, хлористый натрий и т. д. После сушки адгезионного слоя наполнитель вытравливают в соответствующем растворителе, благодаря чему в пленке создаются углубления.

В качестве пленкообразующего вещества используют смолы, обладающие в растворах клеящими свойствами, например полихлор-

винил, коллоксилин, клей БФ, полиамидная, эпоксидная, полиэфирная и др. смолы. Суспензии можно наносить окунанием, пульверизацией, поливом из флиэры и т. п. (табл. 13).

Наряду с ионами Sn^{2+} сенсбилизирующими свойствами обладают также ионы Ti^{3+} . Предложен такой раствор сенсбилизатора: титан хлористый 50 г/л, соляная кислота (плотность 1,19) 50 мл/л. Однако растворы, содержащие Ti^{3+} , применяются редко. После сенсбилизации поверхность тщательно промывают водой, а затем активируют

Среди активаторов наиболее распространены растворы хлористого палладия и нитрата серебра.

Раствор 1	
Палладий хлористый, г/л	0,05—0,25
Соляная кислота (плотность 1,19), мл/л	1—10
Раствор 2	
Нитрат серебра, г/л	10—30
Этиловый спирт, мл/л	500
Раствор 3	
Нитрат серебра, г/л	10
Аммиак (25 %-ный), мл/л	100

Растворы хлористого палладия лучше растворов нитрата серебра и в экономическом отношении (палладия в указанных растворах расходуется значительно меньше, чем серебра) и особенно в тех случаях, когда применение нитрата серебра запрещено (при активи-

Т а б л и ц а 13. Составы адгезионных лаков с наполнителем

Материал изделия	Компоненты лака, %			
	Связующее	Пластификатор	Наполнитель	Растворитель
Полихлорвинил, триацетат, лавсан, гетинакс, стеклопластик	Смола СВХ-40—10	Дибутилфталат-2,5	30	№ 4—57,5
Целлулоид, дерево	Коллоксилин-3,5	Дибутилфталат-3,5	23	№ 647—70
Капрон, лавсан, полиамид	Полиэфирная смола-15	—	20	Хлорированные углеводороды-65
Фарфор, кварц	Эпоксидный или клей БФ-30	—	30	Спирт, кетоны-40

ровании поверхности плат из-за миграции серебра или при получении реакции медного зеркала).

При сенсибилизировании трудносмачиваемых поверхностей в состав раствора вводят поверхностно-активные вещества, например лаурилсульфат натрия (0,001—2 г/л), по-видимому, способствующие более равномерному распределению продуктов гидролиза соли Sn(II).

После предварительной подготовки детали из неметаллических материалов подвергают химическому никелированию. На ряде благоприятный химическое никелирование вытесняет химическое меднение вследствие более высокой скорости осаждения, стабильности раствора и лучшей адгезии его на некоторых пластмассах (например, эпоксидные материалы). В результате активирования частицы металлического никеля становятся в дальнейшем катализаторами процесса никелирования.

Для металлизации диэлектриков можно применять кислые и щелочные растворы. Наиболее популярными для химического никелирования неметаллических материалов являются следующие растворы (г/л):

1) Сульфат никеля (кристаллогидрат)	30
Гипофосфит натрия	10
Ацетат натрия	10
pH	4—6
Температура, °C	90
Скорость никелирования, мкм/ч	4—25
2) Хлорид никеля (кристаллогидрат)	30
Гипофосфит натрия	10
Цитрат натрия	100
Хлористый аммоний до требуемого значения pH	8—9
Температура, °C	90
Скорость никелирования, мкм/ч	6

Для никелирования при комнатных температурах можно использовать аммиачные растворы (моль/л):

Никель серноокислый (кристаллогидрат)	0,1
Гипофосфит натрия	0,2
Хлористый аммоний	1
Аммиак до pH 9	

Для никелирования при невысоких температурах предлагаются цитратные растворы (моль/л):

Никель хлористый (кристаллогидрат)	0,5
Гипофосфит натрия	1,0
Цитрат аммония	0,4
Гидроксид натрия до pH 10	

Химическое никелирование стеклянных изделий. Изделия из стекла подвергают химическому никелированию с целью получения токопроводящего слоя на их поверхности с последующей электролитической металлизацией для обеспечения возможности пайки. Процесс химической металлизации включает последовательно операции обезжиривания, матирования, сенсибилизации, активирования и химического восстановления металла. Изделие обезжиривают в стандартных растворах, не содержащих щелочи, например моющим средством

«Новость» при температуре 50—60 °С в течение 15 мин. Полезна дополнительная обработка в растворе хромовой смеси. Для матирования поверхности стекла предложен ряд растворов, при обработке в которых обеспечивается различная степень шероховатости. Все известные растворы матирования содержат в качестве основных компонентов плавиковую кислоту или соли кислых фторидов.

Для матирования поверхности может быть рекомендован раствор, содержащий 10 мл концентрированной плавиковой кислоты на 100 мл воды. Время обработки 3 мин, температура 18—20 °С. Шелковистость матированной поверхности стекла может быть обеспечена применением предварительной ванны состава 25 мл концентрированной плавиковой кислоты, 50 г/л бифторида аммония на 100 мл воды.

Матированные изделия подвергаются сенсibiliзации в кислом растворе хлористого олова: $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —100 г; HCl (концентрированная) — 40 мл, время выдержки 5 мин. Для активирования применяются солянокислые растворы хлористого палладия с содержанием последнего 0,5 г/л.

Предложен оптимальный состав раствора химического никелирования изделий из стекла (г/л):

Уксуснокислый никель	20—25
Гипофосфит натрия	25—30
Глицин	15—20
pH	5
Температура раствора, °С	70—98

Раствор отличается высокой стабильностью. Скорость восстановления никеля 20—25 мкм/ч.

6. Регенерация и корректирование растворов химического никелирования, содержащих гипофосфит

В процессе химического никелирования состав раствора все время меняется: уменьшается количество гипофосфита и увеличивается содержание фосфитов, что оказывает отрицательное действие на работоспособность и стабильность раствора, а также влияет на содержание фосфора в покрытии. При достижении определенной концентрации фосфитов (для кислых растворов 40—60 г/л, для щелочных 350—400 г/л) происходит выпадение фосфитов никеля, что делает раствор непригодным к дальнейшему использованию.

Количество фосфитов, которое максимально может содержаться в растворе, зависит от природы комплексообразователя и его концентрации. Но введение в раствор комплексообразователя не устраняет полностью выпадения фосфитов никеля, а лишь замедляет.

При регенерации растворов химического никелирования нужно рассматривать частичную и полную регенерацию. К частичной регенерации относятся:

1) добавление соли никеля и гипофосфита для поддержания постоянного состава раствора, а значит, и для определенной скорости осаждения покрытия;

2) добавление щелочи в раствор кислого химического никелирования или аммиака в щелочные растворы для поддержания постоянного значения pH.

К полной регенерации раствора химического никелирования относятся удаление из раствора образующихся солей (хлористых,

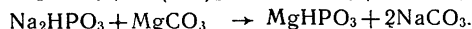
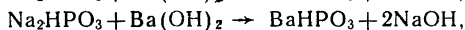
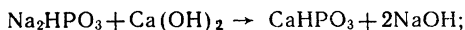
серноокислых) и фосфитов. Поэтому при многократном использовании растворов химического никелирования очень важным является вопрос о чистоте раствора от солей.

Существует несколько способов удаления фосфитов из раствора химического никелирования. Способ удаления фосфитов при помощи хлорного железа основан на том, что при активном взаимодействии фосфита натрия с хлорным железом образуется нерастворимое в холодной воде комплексное соединение $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{HPO}_3)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, которое удаляется из раствора фильтрацией. Чтобы в растворе не накапливалось хлорное железо, его вводят в раствор в меньшем количестве, чем требуется по расчету: 1 моль FeCl_3 на 2 моля Na_2HPO_3 (на 1 г фосфита натрия — 2,2 г хлорного железа).

После обработки раствора хлорным железом содержание фосфитов снижается, качество покрытия и скорость осаждения сохраняются, но снижается pH до 3,0—3,5, что требует добавления щелочи. Некоторые исследователи предлагают способ снижения содержания фосфитов в растворе химического никелирования с помощью проработки раствора электрическим током с использованием ртутного или никелевого катодов.

Регенерация растворов, содержащих в своем составе в качестве комплексообразователей органические кислоты (молочную, пропионовую, янтарную, яблочную), соли щелочно-земельных металлов (Ca, Mg, Ba) и стабилизирующую добавку — сульфид свинца, производится следующим образом. Вначале из обработанного раствора удаляют никель на ионообменной колонке. Затем в раствор для удаления фосфитов добавляют гидраты окиси или карбонаты щелочно-земельных металлов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или MgCO_3 .

При регенерации происходят следующие реакции:



Для удаления серноокислого натрия раствор охлаждают от 0—5 °С и пропускают через него углекислоту, а фильтрацией удаляют образовавшиеся нерастворимые соли (CaHPO_3 , CaSO_4).

Существует способ регенерации раствора химического никелирования, основанный на удалении фосфитов за счет применения в составе раствора гипофосфита кальция и электрохимической регенерации раствора по никелю. Применение в качестве восстановителя гипофосфита кальция дает возможность использовать анион фосфорноватистой кислоты H_2PO_3^- в качестве восстановителя ионов никеля, а катион Ca^{2+} в качестве осадителя фосфитов в виде CaHPO_3 .

Для процесса химического никелирования с регенерацией по описанному способу применялся раствор следующего состава:

Никель хлористый (кристаллогидрат), г/л	20
Натрий уксуснокислый, г/л	10
Гипофосфит кальция, г/л	10
Тиомочевина, г/л	0,003
Кислота уксусная (98 %-ная), мл/л	6,2—6,5

В ванне осуществляется процесс химического никелирования при постоянной температуре 90 ± 2 °С, при постоянной плотности загрузки 1 дм²/л, при перемешивании раствора, при изменении pH

от 4,2 до 3,9. При этом режиме скорость осаждения никеля будет 10 мкм/ч при расходе металлического никеля 1 г/л.

После каждого цикла регенерации по никелю образующиеся фосфиты кальция отфильтровывают и удаляют, а в раствор после одного часа работы добавляют 4—5 г/л гипофосфита кальция для восстановления количества гипофосфит-иона. В связи с уносом раствора с деталями, необходимо добавлять понемногу в раствор уксуснокислый натрий, несмотря на то, что в процессе никелирования уксуснокислый натрий не расходуется.

В ванне регенерации при температуре не выше 50 °С нужно пропускать ток из расчета 1 А·ч на каждый литр раствора, чтобы пополнить расход никеля в количестве 1 г/л. Контроль процесса анодного растворения осуществляется рН-метром: в начале процесса рН 3,9, в конце — рН 4,2.

В начале процесса завешивают никелевый анод (из никеля марки НС-1 или НС-2) с площадью поверхности 1 дм² на один литр раствора, а в качестве катода применяют пластину из никелевой фольги с минимальной поверхностью. Катодную плотность тока рекомендуют применять не более 25—30 А/дм².

После регенерации необходимо раствор отфильтровать и перелить в ванну химического никелирования, где осуществляется подогрев раствора до 90 ± 2 °С для процесса химического никелирования.

7. Краткие сведения об условиях образования, структуре и физико-химических свойствах Ni—В-покрытий

Борсодержащие соединения имеют большую восстановительную способность, чем гипофосфит. Так, 1 г борогидрида натрия соответствует 11,2 г гипофосфита натрия по восстановительной способности.

В отличие от способа нанесения покрытий с применением гипофосфита, использование некоторых борсодержащих восстановителей дает возможность получать покрытия при относительно низких температурах (40 °С). Это способствует их применению для нанесения покрытий на нетермостойкие неметаллические материалы. Кроме того, повышенная твердость Ni—В-покрытий (особенно после термообработки), высокая температура плавления, большая износостойкость и коррозионная стойкость дают возможность использовать эти покрытия в различных отраслях промышленности.

В качестве восстановителей для нанесения химического Ni—В-покрытия предлагается использовать следующие соединения бора: борогидриды — борогидрид натрия NaBH_4 , борогидрид калия KBH_4 , дианоборогидрид натрия NaBH_2CN , триметоксиборогидрид натрия $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$, борогидрид тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$; боразотные соединения — боразаны $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, боразены $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{BH}_2$, боразолы $(\text{RNBH})_3$, где R — водород, алкил, арил или амин.

По номенклатуре борсодержащих ионов соли с ионом BH_4 называют тетрагидроборатами, или гидроборатами, но более распространены их названия борогидриды или боранаты. Для нанесения Ni—В-покрытий используется раствор, содержащий соль никеля, борогидрид щелочного металла (или его производные) в качестве восстановителя, гидроокись щелочного металла для создания щелочной среды с целью уменьшения протекания реакции гидролиза борогидрида и лиганд (комплексобразующий реагент) для предотвращения выпадения осадка гидроокиси никеля.

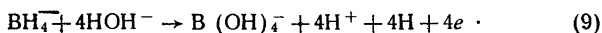
В некоторых работах указана необходимость добавления в эти растворы стабилизаторов — веществ органической или неорганической природы, которые предотвращают образование металлического порошка в объеме раствора, а значит, способствуют повышению скорости осаждения металла в виде покрытия.

Влияние стабилизаторов исследовалось при осаждении различных Ni—В-покрытий с применением в качестве восстановителей как борогидридов, так и боразотных соединений. К этой группе стабилизаторов относятся растворимые органические соединения серы следующих классов: серосодержащие алифатические карбоновые кислоты и их производные, серосодержащие смешанные карбоновые кислоты, серосодержащие соединения ацетиленового ряда, ароматические сульфиды, тиофены, тионафены и тиазолы. Перечисленные соединения можно добавлять в ванну отдельно или в смеси друг с другом (0,05—1,0 г/л).

Введение стабилизаторов увеличивает длительность работы раствора, но не обеспечивает полностью корректирование раствора при проведении процесса непрерывным способом в условиях производства. Поэтому необходимо еще изучать оптимальные условия ведения процесса, увеличивающие срок работы растворов и повышающие коэффициент использования восстановителей.

При нанесении покрытий на небольшое количество деталей раствор корректируют при осаждении путем добавления восстановителя, растворенного в щелочи, содержащей стабилизатор. Процесс ведется до тех пор, пока из раствора не будет выделено 80 % первоначально содержащегося металла. Рекомендуется корректировать раствор добавлением не только восстановителя и стабилизатора, но и солей металла. В этом случае полезный расход осаждаемого металла достигает 95 %.

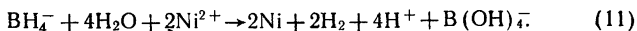
В ИФХ АН СССР предложена схема реакций, протекающих при образовании Ni—В-покрытия. Первая стадия процесса заключается в реакции взаимодействия борогидрида с водой:



Образующиеся при протекании этой реакции электроны передаются через поверхность катализатора металлическим ионам, восстанавливая их:

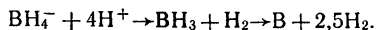


В результате суммарное уравнение имеет следующий вид:



Последнее уравнение (11) показывает, что атомарный водород, образующийся при окислении гидрид-иона, молизуется и выделяется в виде газа, поэтому не участвует в восстановлении никеля, а подкисление раствора происходит только за счет протонов воды.

Предполагается, что восстановление бора происходит в результате каталитического распада восстановителя:



Аналогичные реакции, по-видимому, протекают и при использовании в качестве восстановителя боразана.

Ионы металла вводятся в раствор в виде любой растворимой в воде соли, за исключением тех солей, анионы которых, как бы

«отравляя» поверхность покрываемого предмета, прекращают процесс (например, цианиды и тиоцианиды). Кроме того, не рекомендуется употреблять соли легко окисляющихся кислот, расходуемых борогидрид. Для нанесения Ni—В-покрытий рекомендуется применять хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты, цитраты, тартраты, формиаты никеля. В литературе [2] указывается, что изменение концентрации никеля от 10 до 40 г/л не оказывает существенного влияния на скорость процесса.

С увеличением борогидрида натрия от 0,6 до 1,8 г/л возрастает скорость осаждения покрытий. Однако стабильность раствора при температуре 90—95 °С снижается. При низких же температурах можно использовать высокие концентрации борогидрида.

Осаждение покрытий из борогидридных растворов, как указывалось выше, возможно при pH не ниже 11. При $\text{pH} < 10$ раствор быстро разлагается. Для создания требуемой щелочной среды используются не только гидроокиси щелочных металлов, а также тетраметиламмоний и хлористый аммоний. Возможное выпадение в осадок гидроокиси металла предотвращается введением комплексообразователей, например аминов или аммиака.

Цитраты и тартраты щелочных металлов применяют обычно при низких концентрациях ионов OH^- и металла, а также, когда процесс осаждения покрытия протекает при низкой температуре. Стабилизирующие добавки обеспечивают максимальный выход металла. Одну из распространенных групп стабилизаторов составляют органические соединения двухвалентной серы, которые отдельно или совместно с борогидридами или борозотсодержащими соединениями добавляют в растворы. Другая группа стабилизаторов — неорганические соли и окислы. Стабильность растворов повышается также при добавлении в растворы некоторых соединений As, Sb, Sn, Fe, Pd, Tl, Cd.

Буферные добавки предназначены для поддержания pH раствора на оптимальном уровне. В качестве таковых используют соли уксусной, лимонной, гликолевой и других кислот. При повышении концентрации гидроксида натрия с 20 до 60 г/л скорость осаждения покрытия увеличивается. Добавление в этом случае стабилизирующей добавки (нитрат таллия) способствует сохранению оптимального значения pH и оптимальной концентрации восстановителя.

В качестве комплексообразующей добавки используется главным образом этилендиамин. Увеличение молярного соотношения концентраций этилендиамина и хлористого никеля от 3:1 до 10:1 повышает скорость осаждения покрытия, которое достигает 25 мкм/г. Стабилизаторы, используемые в отдельности или совместно, повышают стабильность раствора от 55 до 95 %. Наибольшая скорость никелирования получена при использовании в качестве стабилизатора ацетата таллия. Рекомендуется применять стабилизаторы с более широким пределом рабочих концентраций, например, смесь меркаптофталевой кислоты (0,5 г/л) и ацетата свинца (0,04 г/л).

Пределы концентраций серосодержащих добавок зависят от их природы и колеблются в широких пределах от 0,0003 г/л для тиофена, до 10 г/л для меркаптофталевой кислоты.

Стабилизирующие добавки позволяют также повысить коэффициент использования восстановителя. Так, при осаждении покрытия из раствора следующего состава (г/л): хлористый никель 30; гидроксид натрия 40; борогидрид натрия 0,6; этилендиамин 50 мл/л, наибольший выход никеля по борогидриду достигается при использо-

вании этилендиамина или при совместном применении сегнетовой соли и небольших количеств этилендиамина. Каждой концентрации гидроксида натрия соответствует оптимальная концентрация этилендиамина, при которой толщина осадка и выход никеля максимальны.

С повышением температуры растворов скорость осаждения покрытий возрастает. Некоторые стабилизирующие добавки, как, например, нитрат таллия, способствуют достижению скорости никелирования 15 мкм/ч уже при небольших температурах (60 °С). Однако покрытия при этой температуре имеют темную поверхность.

При использовании в качестве восстановителя борогидрида тетраметиламмония увеличение температуры раствора повышает и скорость его гидролиза; замедления гидролиза достигают увеличением концентрации щелочи в растворе.

Основным недостатком борогидридных растворов является необходимость поддержания сильнощелочной среды для избежания гидролиза борогидрида, снижающего коэффициент его использования. Именно поэтому эти растворы пригодны только для материалов, устойчивых к воздействию щелочи. Высокая температура (90—95 °С), необходимая для достаточной скорости протекания процесса, также ограничивает использование материалов для металлизации этим способом.

При использовании борогидридных ванн, чтобы избежать непроизводительного расхода восстановителя, важно соблюдать порядок приготовления раствора. Сначала в водный раствор соли никеля добавляют лиганд и сильно подщелачивают раствор. Затем добавляют борогидрид, предварительно растворенный в небольшом количестве концентрированного раствора щелочи. Полученный раствор перемешивают и нагревают до необходимой температуры, чтобы осуществить нанесение покрытия. Иногда рекомендуют вводить борогидрид в нагретый электролит перед нанесением покрытий. Показателем израсходования борогидрида является прекращение выделения водорода.

Перед проведением процесса химического нанесения Ni—В-покрытий поверхность металлических деталей подвергается обычной обработке, принятой для гальванических процессов (механическая очистка, обезжиривание, кислотное травление).

При нанесении Ni—В-покрытий на неметаллические материалы необходимо предварительно sensibilizировать и активировать их поверхности, как обычно, с помощью хлористого олова и хлористого палладия. Эти стадии можно заменить погружением изделий в раствор борогидрида натрия. Для металлизации керамики рекомендован следующий порядок операций: очистка поверхности в щелочи, промывка деионизированной водой, травление в 37 %-ной (по объему) HCl, промывка, обработка в растворе NaBH₄ (19 г/л), кратковременное погружение в частично отработанный, а затем в свежий раствор для химического покрытия. В табл. 14 приведены составы растворов с борогидридом для осаждения Ni—В-покрытий. Исследованиями были предложены растворы, содержащие в качестве восстановителя боразотные соединения, при использовании которых процесс ведется в более широком диапазоне pH и температур.

Для практических целей рекомендуются вторичные боразаны, так как первичные легко гидролизуются. Рекомендуемая концентрация восстановителя 0,015—0,2 моль/л. Причем только метилазамещенные соединения (например, монометилборазан и диметилборазан) растворимы в воде. Диэтилборазан растворяется в воде при добавлении

Таблица 14. Растворы для осаждения Ni—В-покрытий при использовании в качестве восстановителя борогидрида натрия

Номер раствора	Температура, °C	Скорость осажде- ния, мм/ч	Материал основы	Концентрация компонентов раствора, г/л								
				Хлористый ни- кель (кристал- логидрат)	Сернокислый никель (крис- таллогидрат)	Борогид- рид нат- рия	Триэти- ленте- трамин	Гидро- ксид натрия	Этилен- диамин (98 %- ный)	Сегне- това соль	Стабили- зирую- щая до- бавка	Аммиак (25 %- ный)
1	90—95	10—30	Сталь, медь, ке- рамика	30,0	—	0,6	—	40,0	60,0	—	0,02	14
2	97	1,5	Медь	20,0	—	0,7	—	40,0	—	65,0	—	12—14
3	97	10	Сталь, бронза, медь	20,0	—	0,7	—	40,0	45,0	—	—	11
4	97	2,5	Сталь, медь	—	30,0	1,0	0,9	40,0	—	—	—	12—14

метилового или этилового спиртов. Для растворения других восстановителей используются спирты и водорастворимые эфиры.

Область рабочих значений pH находится в пределах 2—14, благодаря большому выбору применяемых восстановителей. При работе pH растворов устанавливается ниже 6,5—7,0, за исключением монометилборазановых растворов, работающих в щелочной среде. Для предупреждения выпадения гидроксидов металла при более высоких значениях pH требуется добавлять комплексообразователи (аммиак или органические амины, как и в борогидридных ваннах).

При понижении pH до 2—3 восстановитель начинает разлагаться, уменьшается стабильность ванны и образуется порошкообразный осадок в объеме. Так как при выделении металла pH раствора постепенно повышается вследствие образования амина из аминокислоты, для борьбы с сильным повышенным pH необходимо раствор подкислять любой неокисляющей кислотой (соляной или уксусной).

Широкое применение боразановых ванн находят для покрытия различных непроводящих материалов: стекла, фарфора, керамики, вследствие возможности ведения процесса при относительно низких температурах и низких значениях pH.

При увеличении концентрации соли никеля от 0,025 моль/л до 0,2 моль/л (концентрация диметил-

боразана 0,06 моль/л, рН 5,3, температура — 98 °С) скорость осаждения покрытия увеличивается от 8 до 15 мкм/ч. При увеличении рН раствора также повышается интенсивность процесса. Увеличение концентрации диметилборазана значительно повышает скорость осаждения покрытия (табл. 15)

Применение стабилизаторов (FeNO_3 , SnCl_2 , H_3AsO_3) повышает коэффициент использования восстановителя с 19 до 34 %, а скорость осаждения покрытия увеличивается в два-три раза. Добавление в ванну растворимых солей фтора (NaF) способствует повышению скорости осаждения покрытия. Например, введение NaF в количестве 0,05 моль/л повышает скорость осаждения покрытия на 30 %.

Увеличение температуры с 50 до 100 °С приводит к семикратному возрастанию интенсивности осаждения покрытия

В табл. 16 приведены составы растворов с боразотными восстановителями для получения Ni—В-покрытий.

Исследователи предлагают для химического никелирования гидразинсодержащие растворы, которые в отличие от гипофосфитных и борогидридных растворов оказались весьма устойчивыми при температуре выше 100 °С в широком интервале концентраций компонентов (без стабилизирующих добавок). Однако для каждого состава имеется своя критическая температура, выше которой начинается восстановление солей никеля в объеме всего раствора. Наиболее стабильными являются лимоннокислые растворы.

В задачу корректирования раствора включается удаление накапливающегося бората щелочного металла, являющегося конечным продуктом окисления борогидрида. Поэтому перед корректированием обедненного раствора рекомендуется вводить в него соединения щелочноземельных металлов в твердом или в растворенном виде: MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{OO})_2$, CaCl_2 , SnCl_2 , BaCl_2 , в результате чего происходит полное осаждение борат-ионов. Возможный избыток, например, ионов Ca^{2+} или Ba^{2+} осаждают соответственно в виде оксалата или сульфата.

После химического осаждения структура характеризуется аморфной и кристаллической фазами. Термообработка Ni—В-покрытий приводит к изменению структуры, которая определяется температурой и продолжительностью нагрева, а также содержанием бора в покрытиях. Так, при содержании в Ni—В-покрытии 5,7 % бора часовой нагрев при температуре 250 °С приводит к распаду пересыщенного метастабильного твердого раствора с образованием $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{B}$. При 550 °С образуются три фазы $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$; при 700 °С — $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$. Возможно также образование термически неустойчивой фазы Ni_7B_3 . Непосредственно после осаждения Ni — В

Т а б л и ц а 15. Зависимость скорости осаждения покрытия (за 15 мин) от концентрации диметилборазана (рН 5,3)

Характеристика раствора	Скорость осаждения покрытия при концентрации диметилборазана, моль/л					
	0,015	0,030	0,045	0,060	0,075	0,090
С буферной добавкой	5,0	9,0	—	18,0	—	25,0
Без буферной добавки	2,3	5,2	8,5	11,0	13,5	

Т а б л и ц а 16. Растворы с борзотными восстановителями для осаждения Ni—В-покрытий

Номер раствора	pH	Температура, °C	Скорость осаждения, мкм/ч	Материал основы	Концентрация компонентов раствора, г/л				Лимоннокислый натрий	Борная кислота
					Хлористый никель (кристаллогидрат)	Диметилборазан	Триметилборазан	Уксусная кислота + уксуснокислый натрий (моль/л)		
1	5—5,5	70—75	20—25	Сталь, медные сплавы	24—48,0	3—4,8	—	0,15—0,3	—	—
2	5,4	18	1	Сталь	94,0	9,5	—	—	—	—
3	4,3	18	2	Сталь	170,0	37,0	—	—	—	25,0
4	6,5	98	1,8	Сталь, медные сплавы	24,0	—	23,0	—	87,0	—

покрытия имеют малую прочность сцепления с основой. Термообработка приводит к повышению прочности сцепления.

В исходном состоянии покрытия, содержащие 4,3—6,4 % бора, имеют микротвердость 7200—5700 МПа. Нагрев покрытий до 300 °C (выдержка 1 ч) увеличивает микротвердость до 12 900—10 500 МПа соответственно. Дальнейшее повышение температуры нагрева до 400 °C приводит к некоторому снижению микротвердости, а затем в интервале 400—550 °C микротвердость вновь возрастает.

С целью оценки износостойкости Ni—В-покрытий были проведены сравнительные испытания на машине трения с возвратно-поступательным движением и смазкой поверхности образцов спирто-глицериновой смесью. Для сравнения применялись Ni—В-покрытия с 10 %-ным содержанием фосфора, Ni—В-и Ni—Р-покрытия подвергались часовой термообработке при 350—400 °C. Испытания показали, что потеря массы у Ni—Р-покрытий примерно в 10 раз больше, чем у Ni—В-покрытий.

Были проведены сравнительные испытания Ni—В-и Ni—Р-покрытий с содержанием (массовые доли, %) 6,4 В и 9,5 Р соответственно в коррозионной камере в присутствии хлор-ионов при относительной влажности 95 % и температуре 20 °C. Толщина покрытий 17 мкм, термообработка не производилась. Изменение массы Ni—Р-покрытия составило 0,03 г/м²·сут, а Ni—В-покрытий 1,2 г/м²·сут. Следовательно, коррозионно-защит-

ные свойства Ni—В-покрытий уступают покрытиям Ni—Р.

Ni—В-покрытия, содержащие 4,3 % бора, ферромагнитны как в исходном состоянии, так и после термообработки. При содержании в покрытии 5,7 % бора в исходном состоянии максимальная индукция составляет 0,014 Тл, остаточная индукция 0,0014 Тл, коэрцитивная сила $2,7 \cdot 10^3$ А/м. При содержании в покрытии 6,4 % бора и более оно не ферромагнитно. Термическая обработка в интервале температур 200—300 °С изменяет магнитные характеристики Ni—В-покрытий, причем значения коэрцитивной силы, максимальной индукции и величины $B_r/(B_m - H_c)$ имеют явно выраженную зависимость от температуры нагрева.

II. ХИМИЧЕСКОЕ КОБАЛЬТИРОВАНИЕ

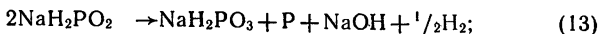
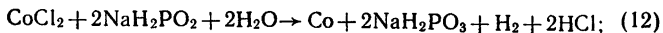
8. Краткие сведения об области применения, условиях образования, структуре и свойствах Со—Р-покрытий

В связи с повышенными требованиями современной техники к материалам различных приборов и механизмов возникли новые требования в отношении свойств покрытий, в частности магнитных свойств. Эти требования в какой-то степени могут быть удовлетворены с помощью нанесения покрытий химическим способом из растворов, содержащих кобальт. Особое значение для звукозаписи и запоминающих устройств ЭВМ имеют тонкие магнитные пленки, которые получают путем осаждения Со—Ме на металлических и каталитически неактивных материалах.

В отличие от процесса химического никелирования, происходящего как в кислой, так и в щелочной среде, благоприятной для восстановления кобальта является только щелочная среда. Помимо соли кобальта и гипофосфита, в раствор вводится комплексообразующее вещество для предотвращения выпадения гидроокиси кобальта, а также буферное соединение для поддержания постоянного значения рН.

Восстановление кобальта с достаточной скоростью, как при восстановлении никеля, протекает при повышенных температурах (90—95 °С). Включения фосфора в покрытия кобальтом оказывают важное влияние на структуру и свойства покрытия, на их магнитные характеристики. Свойства Со—Р-покрытия зависят от физико-химических параметров процесса его получения, таких, как значение рН, состав раствора, температура и др.

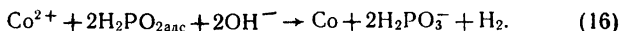
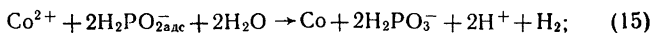
Согласно современным представлениям, суммарный процесс химического кобальтирования включает три реакции:



Согласно работам, проведенным в ИФХ АН СССР, реакция взаимодействия гипофосфита с водой заключается в замене водорода из связи Р—Н в молекуле гипофосфита на группу OH^- из

воды, аналогично разобранному выше механизму процесса никелирования.

Суммарную реакцию восстановления ионов кобальта гипофосфитом можно представить такими уравнениями:



Из двух последних уравнений видно, что на восстановление иона кобальта требуется две молекулы гипофосфита. Кроме того, реакция сопровождается снижением рН раствора и выделением водорода, который образуется из связи Р—Н молекулы гипофосфита.

Одновременно с восстановлением кобальта всегда происходит реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора (подробно механизм этого процесса разобран в процессе химического никелирования).

Для установления оптимальных условий проведения процесса осаждения Со—Р-покрытий необходимо знать зависимость скорости процесса от температуры, рН, концентрации компонентов и др. По данным исследователей [7], возрастание скорости Q осаждения находится в экспоненциальной зависимости от возрастания температуры, подобной зависимости при протекании процесса химического никелирования (рис. 14).

Исследование реакции восстановления кобальта гипофосфитом

показало, что и в щелочных растворах изменение рН влияет как на скорость процесса, так и на свойства образующихся покрытий. Таким образом, увеличение рН раствора от 8 до 10 приводило не только к повышению скорости восстановления кобальта от 0,5 до 7,0 мкм/ч, но и к улучшению внешнего вида покрытия.

При дальнейшем повышении $\text{pH} > 10,5$ скорость восстановления кобальта падает, а при $\text{pH} 12$ процесс прекращается (рис. 15). Повышение рН приводит к уменьшению фосфора в покрытии. На оптимальное значение рН раствора, соответствующее максимальной скорости покрытия, влияет концентрация и природа буферного соединения.

Состав раствора химического кобальтирования. Для восстановления химического кобальта в щелочных растворах требуется более высокая концентрация гипофосфита, чем при химическом никелировании.

Исследования показывают, что зависимость процесса от концентрации гипофосфита проходит через максимум (рис. 16), а величина максимальной скорости и соответствующей ей концентрации

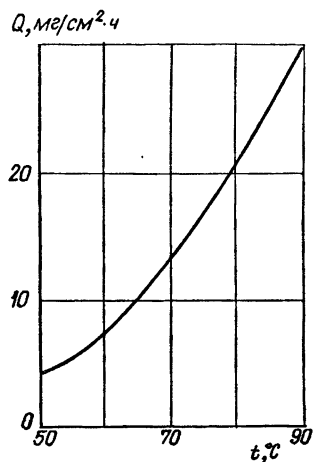


Рис. 14. Зависимость скорости осаждения Со—Р-покрытий от температуры раствора — рН 8,02

гипофосфита находятся в зависимости от состава применяемого раствора и условий проведения процесса. Наибольшая скорость процесса наблюдалась в тартратных растворах, содержащих борную кислоту; в цитратных растворах скорость оказалась меньшей.

Величина максимальной скорости и соответствующая ей концентрация гипофосфита находятся в зависимости от состава применяемого раствора и условий проведения процесса. При увеличении концентрации кобальта скорость процесса проходит через максимум, положение

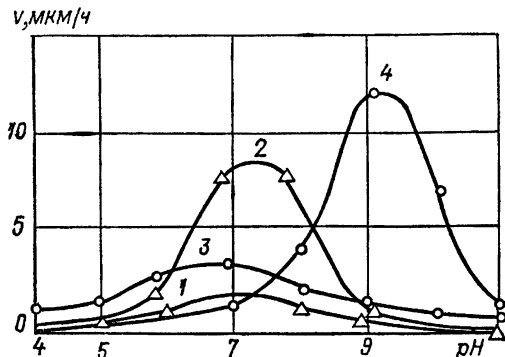


Рис. 15. Влияние pH раствора на скорость осаждения Co—P-покрытий:

1 — цитратный раствор без добавки H_3BO_3 ; 2 — цитратный раствор с 0,5 моль/л H_3BO_3 ; 3 — тартратный раствор без добавки H_3BO_3 ; 4 — тартратный раствор с 0,5 моль/л H_3BO_3

которого изменяется в зависимости от состава исходного раствора (рис. 17).

Бреннером [2] было отмечено, что концентрация кобальта (в пересчете на металлический) должна находиться в пределах 2—10 г/л. Увеличение концентрации кобальта в растворе приводило к потемнению осадков и снижению скорости процесса. Результаты исследования показали, что при недостаточном количестве цитрата натрия осаждения покрытия не происходит.

Светлые плотные осадки сплава получаются при содержании в растворе около 100 г/л лимоннокислого натрия. Увеличение концентрации этой соли до 150 г/л не отражается на скорости процесса.

На рис. 18 показана зависимость скорости процесса от концентрации виннокислого натрия в растворе, содержащем: сернокислый кобальт — 0,1 моль/л, гипофосфит натрия — 0,2 моль/л, сернокислый аммоний — 0,6 моль/л, при значении pH 9—10, температуре 90 °С.

Для предотвращения выпадения гидроксида кобальта при химическом осаждении Co—P-покрытий были подобраны вещества, способные за счет образования комплекса снизить концентрацию свободных ионов кобальта до значений, при которых в данном растворе

дальнейшее повышение содержания комплексообразующего соединения не оказывает существенного влияния на скорость.

Соли аммония выполняют не только функцию буферной добавки, но и роль комплексообразующего соединения. Борная кислота в присутствии соли лимонной или винной кислот образует смешанные комплексы с кобальтом, в состав которых входят анионы органической и борной кислот. Соли аммония в кобальтовых растворах, в противоположность их действию в щелочных растворах для никелирования, приводят к снижению скорости покрытия. Оптимальная концентрация солей аммония находится в пределах 25—50 г/л.

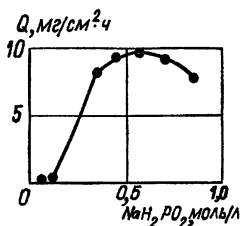


Рис. 16. Зависимость скорости осаждения Co—P-покрытий от концентрации гипофосфита натрия

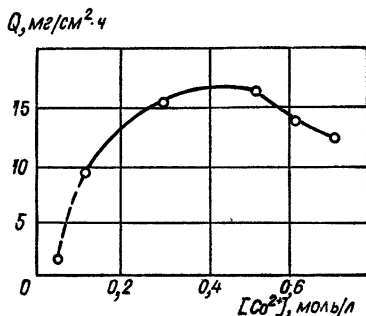


Рис. 17. Зависимость скорости осаждения Co—P-покрытий от концентрации ионов кобальта

Использование солей аммония в качестве буферных добавок имеет некоторые недостатки — летучесть аммиака при высоких температурах, а также образование в растворах очень стабильных комплексов с ионами Co^{3+} . Было также установлено, что борная кислота ускоряет течение процесса в щелочных растворах, содержащих лимонную или винную кислоту, что объясняется ее высокой буферной способностью, обеспечивающей длительное поддержание pH на постоянном уровне. По-видимому, действие борной кислоты не ограничивается ее буферной способностью, а связано с ее влиянием на комплексообразование кобальта в цитратных или тартратных растворах.

Процесс химического кобальтирования более чувствителен к примесям, чем процесс химического никелирования: малые количества ионов роданида и циана (концентрация 0,01 г/л) полностью прекращают процесс восстановления металла на поверхности. В присутствии солей кадмия скорость осаждения кобальта замедляется. Некоторое снижение скорости процесса наблюдалось при введении в раствор солей хлористого цинка, магния или железа (концентрация 1 г/л). При наличии ионов палладия в растворе происходит сильное разложение гипофосфита, сопровождающееся выделением металла в виде порошка и непроизводительным расходом восстановителя. В присутствии сернокислой меди (0,1 г/л) и хлористого аммония (1,0 г/л) вид покрытия не меняется, и скорость восстановления кобальта не изменяется.

При исследовании влияния добавок на качество покрытия были испытаны тиомочевина, пропионовая кислота и гидразин. Тиомоче-

вина при концентрации 0,1 г/л уменьшает скорость восстановления, а при концентрации 1 г/л процесс прекращается. Пропионовая кислота, применяемая как блескообразователь при химическом никелировании, не влияет на скорость осаждения и внешний вид Со—Р-покрытий. Хорошим блескообразователем для раствора химического кобальтирования оказался гидразин, но уже при концентрации гидразина 0,02 моль/л уменьшается скорость осаждения покрытия.

На основании изучения различных факторов исследователями установлены следующие составы растворов для нанесения Со—Р-покрытий, которые приведены в табл. 17.

Структура Со—Р-покрытий. Со—Р-покрытия, получаемые при химическом кобальтировании с помощью восстановления гипофосфитом, заметно отличаются по своему фазовому строению от строения Со—Р-сплавов, полученных термическим способом (в виде объемной фазы).

Рентгеноструктурным и электронографическим методами анализа установлено, что Со—Р-покрытия при содержании в них фосфора не более 6 (массовые доли, %) имеют кристаллическое строение и представляют собой твердый раствор замещения фосфора в гексагональном α -кобальте.

В Со—Р-покрытиях обнаруживается преимущественная ориентация кристаллов, текстура и степень совершенства которой зависит от условий их получения и содержания в них фосфора. При поперечном срезе покрытий наблюдают четкую столбчатую структуру, перпендикулярную поверхности основы, а также слоистость, характерную и для Ni—Р-покрытий. Можно предполагать, что слоистость вызвана колебаниями в распределении фосфора по толщине покрытия, которые связаны с периодическим изменением соотношения скоростей реакции восстановления кобальта и фосфора [см. уравнения (12) и (13)].

В результате реакции восстановления кобальта происходит подкисление раствора на границе металл—раствор, что оказывает благоприятное влияние на протекание реакций восстановления фосфора, в результате чего образуется слой, обогащенный фосфором. И, наоборот, реакция, приводящая к образованию фосфора, сопровождается образованием ионов OH^- , а значит, создаются благоприятные условия для протекания реакции восстановления кобальта.

Наиболее четко слоистость выявляется при проведении процесса в растворах с высокой концентрацией гипофосфита и высокой скоростью осаждения (~ 12 мкм/ч), а при более низких концентрациях гипофосфита и более низкой скорости осаждения (~ 3 мкм/ч) слоистость выражена нечетко.

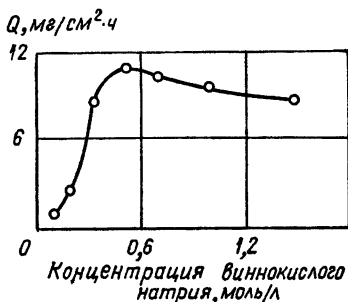


Рис. 18. Зависимость скорости осаждения Со—Р-покрытий от концентрации виннокислого натрия

Т а б л и ц а 17. Составы растворов для нанесения СО-Р-покрытий и режим осаждения

Номер рас- твора	Концентрация компонентов раствора, г/л												pH	Температура, °С
	Хлорид кобальта (кристаллогидрат)	Сульфат кобальта (кристаллогидрат)	Сульфат кобальта	Гипофосфит натрия	Гипофосфит калия	Лимонная кислота	Лимоннокислый натрий	Лимоннокислый аммоний	Виннокислый калий	Хлорид аммоний	Сульфат аммония	Глина (гликокол)	Борная кислота	
I	30	—	—	—	22	—	100	—	—	50	—	—	—	90
II	—	—	0,3	0,6	—	—	—	0,3	—	—	—	0,3	—	—
III	—	0,05	—	0,2	—	—	—	—	0,5	—	—	—	0,5	—
IV	27,1	—	—	9	—	—	90	—	—	45	—	—	—	—
V	0,15	—	—	0,19	—	0,15	—	—	—	0,8	—	—	—	—
VI	—	0,085	—	0,188	—	—	0,272	—	—	—	0,307	—	—	—

П р и м е ч а н и е Концентрация компонентов в растворах I, IV дана в г/л; II, III, V, VI — в моль/л; pH растворов I, III — VI устанавливалась с помощью NH_4OH , раствора II — с помощью NaOH.

Свойства Со—Р-покрытий определяются их структурно-фазовым строением как в исходном состоянии, так и после термической обработки. Чтобы получить сплавы с заданными свойствами, необходимо знать структуру и состав фаз и взаимосвязь их со свойствами осадков, а также режим термической обработки покрытий. Установлено, что до 100 °С никаких изменений в структуре осадков не происходит.

Но в области температур 200—350 °С происходит процесс распада α -твердого раствора с последующим выделением фазы интерметаллического соединения Co_2P . А в области температур 350—550 °С идет процесс модификационного перехода α -твердого раствора в β -твердый раствор, который представляет собой твердый раствор замещения фосфора в решетке гранецентрированного β -кобальта, причем скорость этого перехода значительно выше скорости выделения фазы Co_2P , особенно в начальный момент перехода.

При 550—600 °С процессы распада α - и β -твердых растворов и выделения фосфида Co_2P завершаются, и структура Со—Р-покрытий представляет собой трехфазную систему, состоящую из соединения Co_2P и α - и β -твердых растворов с равновесной концентрацией в них фосфора.

При нагревании Со—Р-сплава выше 550 °С наблюдается рекристаллизация зерен α - и β -Со, а при 700 °С этот процесс идет и у Co_2P .

Свойства Со—Р-покрытий. Исследования последних лет показали, что покрытия Со—Р могут быть использованы в области магнитной записи запоминающих устройств ЭВМ в качестве перспективного магнитного материала.

В связи с развитием вычислительной, информационной техники и микроэлектроники возникают вопросы, связанные с получением тонких ферромагнитных пленок с определенными магнитными характеристиками. При химическом кобальтировании можно получать Со—Р-пленки как магнитотвердые с коэрцитивной силой более $8 \cdot 10^3$ А/м, так и магнитомягкие.

Рассмотрим значение различных факторов на магнитные свойства магнитотвердых Со—Р-покрытий. Многими авторами [1, 2, 6] изучалась зависимость магнитных характеристик от толщины пленок, изменявшихся от десятых долей мкм до 10 мкм и более. Большинство авторов [7] пришло к выводу, что с увеличением толщины пленок их коэрцитивная сила уменьшается. Исследования влияния температуры раствора на магнитные свойства покрытий (постоянной толщины 1 мкм) показали, что коэрцитивная сила увеличивается с повышением температуры.

Однако при условии возрастания толщины пленок коэрцитивная сила может остаться постоянной. Сильное влияние на величину коэрцитивной силы оказывает рН раствора. Особенно резко оно начинает сказываться при переходе к растворам с $\text{pH} > 8$. В качестве буферных добавок используют в основном соли аммония и борную кислоту. При возрастании концентрации буферных добавок магнитные свойства проходят через максимум.

Также было исследовано влияние гипофосфита. При низких и средних величинах рН увеличение концентрации гипофосфита в растворе приводит к уменьшению величины коэрцитивной силы; при высоких значениях рН концентрация гипофосфита мало сказывается на коэрцитивной силе. Магнитные свойства покрытий толщиной 20 мкм иллюстрируются данными табл. 18.

Т а б л и ц а 18. Зависимость магнитных свойств СО—Р-покрытий от содержания в них фосфора

Содержание фосфора, массовые доли, %	H_c , А/м	B_r , Тл	$B_m - H$, Тл	$B_r / (B_m - H)$
3,8	$13,4 \cdot 10^3$	0,52	1,01	0,52
5,3	$13,2 \cdot 10^3$	0,56	1,03	0,55
6,0	$13,7 \cdot 10^3$	0,67	1,15	0,59

В процессе термической обработки в покрытиях протекают структурно-фазовые изменения, влекущие за собой изменение магнитных свойств. На рис. 19 представлено изменение магнитных характеристик СО—Р-покрытий различного состава от температуры отжига. Увеличение магнитных характеристик в области температур 350—500 °С связано с процессом распада α -твердого раствора, образования и выделения фазы фосфида Co_3P .

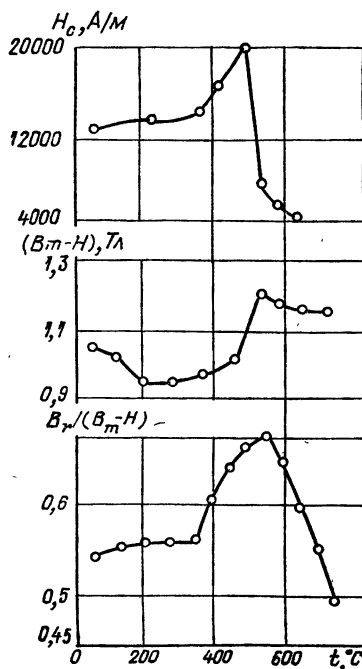


Рис. 19. Зависимость магнитных характеристик СО—Р-покрытий от температуры отжига (концентрация фосфора, массовые доли, % — 6)

В соответствии со структурно-фазовыми превращениями находится и изменение отношения $B_r / (B_m - H)$, характеризующего прямоугльность петли гистерезиса.

При температурах отжига выше 600 °С величина магнитных характеристик уменьшается из-за коагуляции и рекристаллизации частиц образовавшихся фаз.

Исследования химически осажденных СО—Р-покрытий показывают, что их магнитные свойства могут изменяться в широких пределах при изменении условий их осаждения. Например, из раствора состава (г/л): сернокислого кобальта 24, гипофосфита натрия 20, сернокислого аммония 40, цитрата натрия 8, натрийлаурилсульфата 0,1 при рН 8 и температуре 90 °С были получены магнитомягкие СО—Р-пленки толщиной 0,07—0,5 мкм с минимальной коэрцитивной силой, равной 88 А/м, и индукцией насыщения 1,16—1,45 Тл; с ростом толщины пленок прямоугльность петли гистерезиса уменьшалась от 100 до 93 %.

Механические свойства. Наиболее подробно изу-

чалась твердость Со—Р-покрытий. Твердость химически восстановленного Со—Р-покрытия значительно превышает твердость осадка, полученного путем электролиза и металлургического кобальта. Микро-твердость электролитического кобальта не превышает 3300—4500 МПа, в то время как микротвердость химически восстановленного Со—Р-сплава лежит в пределах 3500—7600 МПа. Разные величины твердости покрытий обусловлены неодинаковым содержанием фосфора в осадках. С увеличением содержания фосфора в покрытиях твердость увеличивается. Так, при содержании 3,8 фосфора (массовые доли, %) в покрытии микротвердость равняется 4700 МПа; при 5,3 (массовые доли, %) — 6300 МПа, при 6 (массовые доли, %) — 6600 МПа.

При отжиге покрытий твердость достигает максимальной величины, причем последняя пропорциональна концентрации фосфора в покрытии. В зависимости от условий термообработки твердость покрытий изменяется следующим образом: до отжига твердость составила 7140—7580 МПа, при отжиге до 400 °С максимальная твердость составила 10 200—10 700 МПа, при дальнейшем повышении температуры твердость падает и при температуре 800 °С твердость уже равняется 4460—4890 МПа. Увеличение твердости покрытия в в этом случае определяется процессом, связанным с распадом твердого раствора и выделением фазы фосфида Co_2P .

Коррозионные свойства. При покрытиях из металла более благородного, чем металл основного изделия, важное значение имеет пористость защитного слоя. При сравнении пористости Со—Р-покрытия и электролитического кобальта выяснено, что при толщинах 5 и 15 мкм Со—Р-покрытия менее пористы, чем покрытия из электролитического кобальта. В Со—Р-покрытиях с толщиной слоя ~20 мкм поры не были обнаружены по принятым условиям испытания (5 мин).

9. Условия образования, структура и свойства Со—В-покрытий

Условия образования Со—В-покрытий аналогичны условиям образования Ni—В-покрытий. Составы растворов Со—В-покрытий приведены в табл. 19. Оптимальные условия получения блестящих кобальтовых покрытий отвечают составу раствора 1.

В связи с необходимостью поддержания сильнощелочной среды для предотвращения гидролиза борогидрида коэффициент использования раствора невелик. Кроме этого недостатка, высокая температура ограничивает выбор материалов для металлизации этим способом.

Растворы, содержащие боразотные соединения. Для проведения процесса в более широком диапазоне температур и pH предложены растворы, содержащие в качестве восстановителя боразотные соединения. Наибольшее применение находят боразаны $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$. Обычно pH растворов поддерживают ниже значений 6,5—7,0. Понижение до pH 2—3 приводит к резкому разложению самого восстановителя и уменьшает стабильность ванны, при этом образуется порошкообразный осадок в объеме. По мере выделения металла pH раствора постепенно повышается вследствие образования амина из аминокоборана. Для предупреждения увеличения pH необходимо подкислять раствор любой неокисляющей кислотой, например соляной или уксусной.

Некоторые компоненты буферных систем могут образовывать в

Т а б л и ц а 19. Составы растворов и режим работы борогидридных ванн

Номер раствора	Концентрация компонентов раствора, г/л											Температура, °С	рН
	Хлорид кобальта (кристаллогидрат)	Ацетат кобальта (кристаллогидрат)	Нитрат кобальта (кристаллогидрат)	Борогидрид натрия	Борогидрид калия	Гидроксид натрия	Аммиак (25 %-ный), мл/л	Виннокислый калий (натрий)	Лимоннокислый натрий	Этилендиамин	Хлористый аммоний		
1	20	—	—	1,0	—	40	—	—	100	60	10	60	14,0
2	—	19	—	8,3	—	—	520	56	—	—	—	50	12,5
3	—	—	50	—	8,3	—	510	—	120	—	—	50	12,4

Примечание. Материал основы для раствора 1 — медь, сталь, титан; р-ра 2 — стекло; р-ра 3 — керамика.

растворе комплексные соединения с ионами кобальта, что желательно при проведении процесса в щелочной среде. Рекомендуется в борогидридные растворы на 1 моль соли вводить от 1 до 3 молей натриевой или аммонийной соли гликолевой кислоты.

В зависимости от природы используемого восстановителя рекомендуемая температура раствора может изменяться от комнатной температуры до температуры кипения. Источником иона кобальта являются сернокислая или хлористая соль кобальта в концентрации 0,01—1,0 моль/л

Чтобы предотвратить образование на покрытии питтинга, рекомендуется ввести в раствор смачивающие агенты (например, лаурилсульфат натрия), присутствие которых желательно особенно при проведении процесса при низких температурах. Возможность ведения процесса при низких температурах и низких значениях рН очень важна при нанесении покрытий на пластмассы. Кроме того, боразановые ванны находят применение для декоративного покрытия непроводящих материалов: керамики, стекла, фарфора. Условия образования Со—В-покрытий при использовании в качестве восстановителей боразанов приведены в табл. 20.

Для получения высококачественных Со — В-покрытий на стали из ванн, характеризующихся высокой стабильностью, рекомендуется использовать раствор следующего состава (г/л): сернокислого кобальта (кристаллогидрат 36,5, диметилборазана 7,5; уксусной кислоты до рН 6,0—7,0, гептаглюконата калия 17,4 (температура 49—57 °С). Способ корректирования раствора при непрерывном ведении процесса нанесения Со — В-покрытия аналогичен корректированию раствора Ni — В-покрытия.

Структура и свойства Со — В-покрытий. Исследования ИФХ АН СССР показывают, что полученные Со — В-покрытия представляют собой сочетания кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая структура представляет собой твердый раствор внедрения бора и водорода в гексагональном α -Со.

Т а б л и ц а 20. Составы растворов и режимы работы боразановых ванн

Номер раствора	Концентрация компонентов раствора, г/л						Температура, °С	pH	Скорость образования покрытия, мкм/ч	Материалы основы
	Сульфат кобальта (кристаллогидрат)	Хлорид кобальта (кристаллогидрат)	Диметилборазан	Уксусная кислота и ацетат натрия, моль/л	Этилендиамин	Борная кислота				
1	13,2	—	4,4	0,25	—	—	75	5,2	2	Медь, сталь Медь Пласт-массы
2	—	24	3,5	—	24	—	70	11	0,8	
3	180	—	37	—	—	25	18	4	6,3	

В процессе нагрева в Со — В-покрытиях протекают необратимые структурно-фазовые превращения с выделением фазы борида Co_3B в области температуры 215 °С и фазы Co_2B в области температур 425—460 °С. Свойства химически восстановленных Со — В-сплавов сильно отличаются как от гальванического кобальта, так и от сплавов Со—Р. Это относится к таким свойствам, как твердость, износостойкость и магнитные характеристики.

Твердость Со — В-покрытий до термообработки составляет 4000—7400 МПа, после отжига в области температур 300 и 500 °С твердость увеличивается до 13 000 МПа. Химически восстановленные Со — В-сплавы после термообработки рекомендуется использовать в качестве износостойких покрытий.

Включение бора в решетку кобальта вызывает резкое уменьшение величин максимальной и остаточной магнитной индукции кобальта. Наблюдается также изменение магнитных свойств Со — В-покрытия в результате нагревания, поскольку фазы Co_3B и Co_2B характеризуются низкими значениями ферромагнитных характеристик; после отжига наблюдается значительное возрастание коэрцитивной силы Со — В-покрытий от 640 до 1280 А/м.

III. ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ И КОБАЛЬТ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

10. Ni — Со — Р-покрытия

Для решения ряда технологических задач необходимо расширить диапазон эксплуатационных свойств Ni — Р- и Со — Р-покрытий, легируя их другими металлами.

Наибольший интерес из тройных сплавов представляет система Ni — Со — Р, которая получила широкое применение в электронной

и радиотехнической промышленности. Получение осадков, включающих одновременно никель и кобальт, возможно в щелочных аммиачных растворах, содержащих растворимые соли как того, так и другого металла.

Приведем один из составов растворов, в котором можно осаждать Ni — Co — P-покрытие (г/л):

Хлористый никель (кристаллогидрат)	25
Хлористый кобальт (кристаллогидрат)	25
Гипофосфит натрия	24
Хлористый аммоний	30
Лимоннокислый натрий	45
Аммиак (25 %-ный), мл/л	50—60
pH	8,3—8,5

Осаждение производится при температуре 90—92 °С. Скорость осаждения Ni — Co — P-покрытия соизмерима со скоростью осаждения Ni—P-покрытия. Скорость образования сплава возрастает экспоненциально с увеличением температуры; содержание кобальта при этом увеличивается. Заметное влияние на состав Ni—Co—P-покрытия оказывает изменение концентрации аммиака в растворе; с ростом концентрации аммиака происходит обогащение сплава кобальтом.

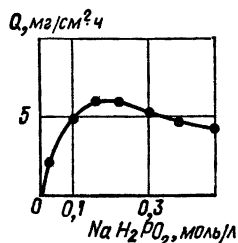


Рис. 20. Зависимость скорости осаждения Co—Ni—P-покрытия от концентрации гипофосфита натрия в растворе

В литературе [1] отмечается, что применение сульфатов никеля и кобальта предпочтительнее, чем хлоридов, поскольку скорость образования покрытия в первом случае выше, а сами осадки получаются более блестящими.

На рис. 20 приведена зависимость скорости осаждения и состава сплава от содержания гипофосфита. Исследования проводились в растворе, содержащем (моль/л): кобальт сернокислый (кристаллогидрат) 0,05; никель сернокислый (кристаллогидрат) 0,05; гипофосфит натрия 0,20; борная кислота 0,5; лимоннокислый натрий 0,2; pH 7; температура 90 °С. При увеличении концентрации гипофосфита от 0 до 0,15 моль/л скорость образования сплава заметно возрастает, а затем медленно уменьшается. Содержание кобальта (массовая доля, %) в покрытии с увеличением концентрации гипофосфита в растворе постепенно уменьшается с 77 до 61.

Изменение концентрации лимоннокислого натрия в этом же растворе также существенно сказывается на скорости образования сплава. При изменении концентрации цитрата натрия от 0,05 до 0,3 моль/л скорость процесса проходит через максимум соответствующей концентрации 0,1 моль/л. Содержание кобальта в сплаве увеличивается с повышением количества цитрата.

Применение борной кислоты в отличие от хлористого аммония позволяет получать Ni — Co — P-покрытия с достаточной скоростью (10—15 мкм/ч) и с высоким содержанием (массовая доля, %) 60—80 кобальта. Скорость образования Ni — Co — P-покрытия линейно возрастает с увеличением концентрации сернокислого

аммония (до 40 г/л). Составы растворов, применявшиеся для этой цели, представлены в табл. 21.

Скорость образования покрытий значительно увеличивается с увеличением концентраций гипофосфита, однако в этих условиях возможно восстановление сплава в объеме раствора. Саморазложение раствора предотвращается насыщением его кислородом или введением тиомочевины.

Непосредственно после осаждения Ni — Co — P-покрытия имеют малую твердость и слабое сцепление с основным металлом. Но их твердость и адгезия повышаются после часового нагрева. При 350—400 °С — для стальных и медных деталей и при 200—220 °С — для алюминиевых. В исходном состоянии твердость покрытий не зависит от химического состава осадка и составляет 5000—5500 МПа. С повышением температуры отжига твердость этих сплавов растет, достигая максимального значения 5500 МПа после отжига при 300—350 °С. При дальнейшем отжиге твердость покрытий уменьшается (рис. 21).

Раствор корректируется теми же методами, что и для Ni — P-покрытий. Ni — Co — P-покрытия можно осаждать на детали из железных, медных и алюминиевых сплавов, а также из неметаллов. Покрытия блестящие, светлые с серебристым оттенком; типичная для никелевых осадков желтизна отсутствует. Толщина осадков на деталях любой конфигурации равномерная. Состав этих покрытий зависит от соотношения концентрации солей никеля и кобальта в растворе. Когда оно равно 1:1, в осадке содержится около 65 % никеля, при соотношении 1:2 — около 50 % никеля. Отношение Ni:Co в сплаве обычно в 1,4 раза больше, чем в растворе.

Детальное исследование структуры Ni — Co — P-покрытий как в их исходном состоянии, так и после термообработки, показало, что структура всех покрытий характеризуется слоистостью, характерной для всех Ni — P-сплавов. В некоторых случаях наблюдается столбчатая структура. После термической обработки при 350 °С в

Т а б л и ц а 21. Составы растворов для получения Ni—Co—P-покрытий в виде тонких пленок

Номер раствора	Концентрация компонентов раствора, моль/л								
	Сульфат кобальта (кристаллогидрат)	Сульфат никеля (кристаллогидрат)	Хлорид кобальта (кристаллогидрат)	Хлорид никеля (кристаллогидрат)	Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	Лимоннокислый натрий	Хлорид аммония	Борная кислота	Аммиак
1	0,05	0,05	—	—	0,2	0,2	—	0,5	—
2	—	—	0,004	0,004	0,1—0,2	—	2,0	—	0,2

Примечания: 1. В раствор 1 вводится гидроксид натрия до pH=7. 2. Температура, °С: раствор 1—90, раствор 2—20.

течение 1 ч происходит размытие слоев, а термообработка при 500 °C приводит к исчезновению столбчатости. Фазовое строение покрытий определяется условиями проведения процесса химического восстановления и режимом последующей термической обработки. При изучении покрытий методом электронной дифракции оказалось, что они в исходном состоянии являются аморфными.

Фазовый состав сплавов после термообработки при 450—550 °C зависит от содержания никеля и кобальта в составе покрытия. При высоком содержании никеля в сплаве образуется β -твердый раствор замещения кобальта в ГЦК-никеле и фаза Ni_3P . При содержании никеля около 50 (массовые доли, %) после отжига образуется, кроме указанных ранее фаз, фаза Co_2P .

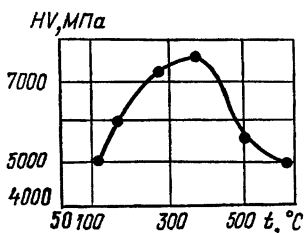


Рис. 21. Зависимость твердости Co—Ni—P-покрытий от температуры отжига

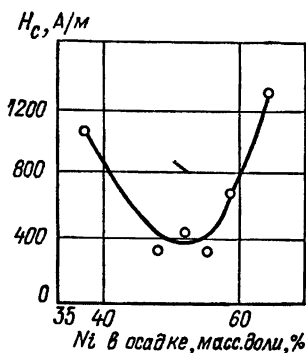


Рис. 22. Зависимость коэрцитивной силы от содержания никеля в Co—Ni—P-покрытиях

При малом содержании никеля и высоком содержании кобальта образуется двухфазная смесь: β -твердый раствор замещения никеля в ГЦК-кобальте и Co_2P .

Магнитные свойства. Радиоэлектронная промышленность и некоторые отрасли приборостроения нуждаются в покрытиях с самыми разнообразными магнитными свойствами. Эти требования в ряде случаев могут быть удовлетворены путем использования Ni—Co—P-покрытий, которые в зависимости от условий их получения, состава и структуры способны проявлять свойства как магнитомягких, так и магнитотвердых материалов. Первые находят применение для элементов оперативной памяти электронно-счетных устройств, а вторые используются для записи звука. Для элементов оперативной памяти ЭВМ используют Ni—Co—P-покрытия в тонких слоях.

Зависимость коэрцитивной силы магнитомягких пленок от ее толщины почти для всех составов проходит через максимум при $(1,5 \div 2,0) \cdot 10^{-2}$ мкм, дальнейшее увеличение толщины приводит к уменьшению H_c , которая при толщине $3 \cdot 10^{-2}$ мкм составляет менее 100 А/м.

Варьируя концентрацию компонентов раствора (гипофосфита, лимоннокислого натрия, сернокислого аммония), отношение концентрации солей кобальта и никеля, pH, можно получать осадки с коэрцитивной силой $H_c = 400 \div 1200$ А/м. На кривой зависимости H_c от состава пленки (рис. 22) обнаруживается минимум для пленки с равным содержанием никеля и кобальта.

Большое влияние на магнитные свойства Ni — Co — P-пленок оказывают природа и характер подготовки поверхности, на которую наносятся покрытия. Например, при нанесении Ni — Co — P-покрытий на фосфористую бронзу при их толщине $20 \cdot 10^{-2}$ мкм величина H_c составляет ~ 320 А/м, а нанесенных на медную поверхность, предварительно покрытую слоем химически восстановленного никеля, оказывается равной 160 А/м. Кроме того, воздействие на магнитные свойства достигается введением в раствор тиомочевны или пропусканием кислорода.

Получение Ni—С—Р-покрытий с высокой коэрцитивной силой, достигающей $8 \cdot 10^4$ А/м и более, можно осуществить путем изменения состава раство-

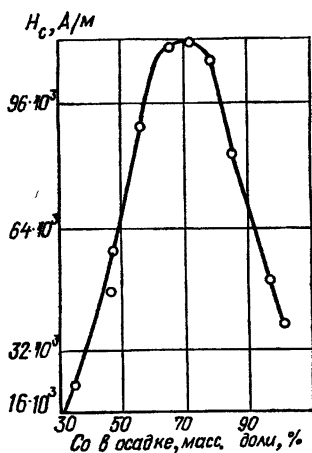


Рис. 23. Зависимость коэрцитивной силы от содержания кобальта в Co—Ni—P-пленке толщиной 0,2 мкм

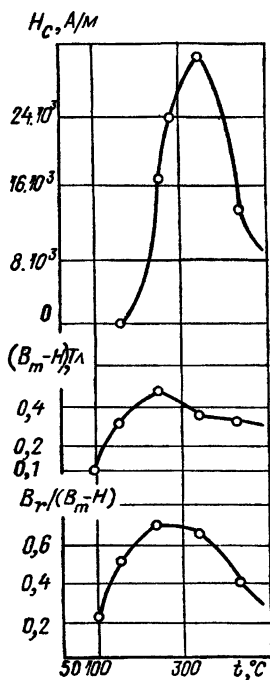


Рис. 24. Зависимость магнитных характеристик Co—Ni—P-покрытий от температуры отжига

ров и осаджений. В литературе для получения Ni—С—Р-пленок с высокой коэрцитивной силой рекомендуются растворы, содержащие в качестве лигандов ионы лимонной, винной и янтарной кислот. На рис. 23 приведена зависимость H_c от содержания кобальта в сплаве. При содержании (массовые доли, %) 80 кобальта коэрцитивная сила пленки не зависит от толщины пленки.

В ИФХ АН СССР было проведено исследование магнитных свойств Ni — Co — P-покрытий толщиной 20 мкм в зависимости от температуры отжига. Результаты этих измерений представлены на рис. 24. Наблюдаемое увеличение значений $B_m - H$ и $B_r/(B_m - H)$, а также коэрцитивной силы после отжига при температуре 150—

350 °С определяется распадом исходного α -твердого раствора и выделения фаз фосфидов.

11. Покрытия Ni — Cu — P, Ni — Fe — P, Ni — Re — P, Ni — Co — Re — P, Ni — W — P, Co — W — P и Ni — Co — W — P

Ni — Cu — P-покрытие можно получить из раствора, содержащего (г/л): хлористый никель 20; гипофосфит натрия 20; лимоннокислый натрий 50; хлористый аммоний 40; сернокислая медь 1,6; pH 8,8—9,0; $t=80$ °С. Введение в раствор сернокислой меди увеличивает H_c до 960 А/м (вместо 560 А/м в осадке, полученном из раствора без сернокислой меди) и снижает магнитную индукцию. При дальнейшем увеличении концентрации меди содержание фосфора в покрытиях превышало 12 % и они были немагнитны.

Ni — Fe — P-покрытия. Эти покрытия являются магнитомягкими и применяются в виде двухслойных пленок. Первый слой толщиной до 0,1 мкм содержит до 70 % никеля и 30 % железа и получается из раствора, содержащего (г/л): хлористый никель 30; хлористое железо 20; сегнетова соль 50; гипофосфит натрия 25.

Ni — Re — P- и Ni — Co — Re — P-покрытия. Эти покрытия можно получить из кислых растворов (pH ~ 5) при температуре 90—92 °С. Один из рекомендуемых растворов содержит (г/л): хлористый никель 21; перренат калия 3,0; уксуснокислый натрий 10; гипофосфит натрия 24. Из этого раствора за 30 мин можно осадить покрытие толщиной 10 мкм. Покрытия получаются блестящие, гладкие, равномерные, с серебристым отливом. Прочность сцепления с основой может быть увеличена с помощью термообработки при температуре 350 °С. Одновременно увеличивается микротвердость покрытий. Так, без термообработки микротвердость составляет 4760 МПа, а после часовой термообработки при 350 °С микротвердость составляет 6440 МПа; максимум микротвердости соответствует термообработке при 500 °С и равняется 8660 МПа. Износостойкость этих покрытий несколько ниже, чем Ni — P-покрытий. Введение рения в такое покрытие существенно повышает коррозионную стойкость этого покрытия. Добавление в растворы для получения Ni — Co — P-покрытий перрената калия позволяет получать Ni — Co — Re — P-покрытия. Коррозионная стойкость такого покрытия выше, чем у Ni — Co — P-покрытий.

Значительный интерес представляет покрытие Co — W — P. С увеличением концентрации вольфрамовокислого натрия скорость образования покрытия немного снижается. При этом содержание вольфрама в сплаве увеличивается от 6,4 до 8,3 (массовые доли, %), в то время как фосфор уменьшается от 2,6 до 1,6 (массовые доли, %) (концентрация хлористого кобальта в этом случае составляла 36 г/л). Покрытия в этих условиях получались блестящими.

Максимальное содержание (массовые доли, %) вольфрама в осадке, равное примерно 10, достигалось при соотношении $M_{Co} : M_W = (1:1) - (2:1)$. Увеличение вольфрама в сплаве при увеличении гипофосфита от 20 до 28 г/л падает от 10,1 до 1,6 (массовые доли, %), количество же фосфора возрастает от 1,5 до 5,3 (массовые доли, %). Покрытия, полученные из раствора с содержанием гипофосфита 20—30 г/л, были блестящими; при большей концентрации гипофосфита осадки получались матовыми.

По данным ИФХ АН СССР, концентрация лимоннокислого натрия играет большую роль в процессе осаждения Co — W — P-сплава.

Т а б л и ц а 22. Составы растворов для получения Ni—W—P-, Co—W—P- и Ni—Co—W—P-покрытий ($t=88\div 90^\circ\text{C}$)

Номер раствора	Скорость осажде- ния, мкм/ч	Концентрация компонентов раствора, г/л						
		Хлористый ни- кель (кристал- логидрат)	Хлористый ко- бальт (кристал- логидрат)	Хлорис- тый ам- моний	Гипо- фосфит натрия	Воль- фрамо- вокис- лый на- трий	Лимон- нокис- лый на- трий	Аммиак (25 %-ный) до pH
1	9—10	22—24	—	35	20—22	6—7	40—45	9,7—10
2	11—12	15	15	30	20	8	35	9,5—10
3	—	—	30	50	20	30	80	80

При низких концентрациях лимоннокислого натрия (до 60 г/л) процесс начинался только после контактирования образцов с алюминием и в покрытиях, полученных при этих условиях, содержались лишь следы фосфора. При более высокой концентрации лимоннокислого натрия (~ 80 г/л) процесс на железном образце начинался самопроизвольно. Изменение концентрации хлористого аммония не влияет на скорость процесса. Покрытие при этом получается блестящим.

Содержание W и P в сплаве при изменении концентрации хлористого аммония от 30 до 50 г/л несколько возрастало, а при дальнейшем увеличении (до 100 г/л) приводило к уменьшению содержания вольфрама и увеличению количества фосфора.

Увеличение температуры значительно повышает скорость процесса. Однако состав покрытий при изменении температур в пределах $75\text{—}95^\circ\text{C}$ почти не изменяется. Повышение температуры благоприятно сказывается на внешнем виде осадка: при температуре 90°C покрытия становятся гладкими и блестящими, а при 97°C покрытия приобретают зеркальный блеск.

Исследования показывают, что при получении Co—W—P-сплавов можно вести процесс в

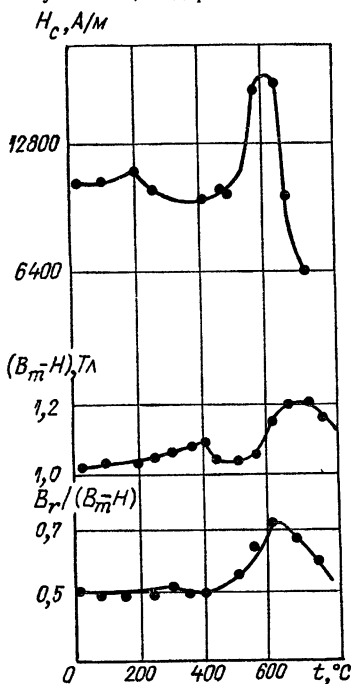


Рис. 25. Зависимость магнитных характеристик Co—W—P-покрытий от температуры отжига

течение 5—6 ч с относительно постоянной скоростью.

Покрyтия $\text{Ni} - \text{W} - \text{P}$, $\text{Co} - \text{W} - \text{P}$ и $\text{Ni} - \text{Co} - \text{W} - \text{P}$ Составы растворов, из которых можно осаждать покрытия, при ведены в табл. 22.

Структура и свойства. В результате рентгеноструктурных исследований было установлено, что покрытия $\text{Co} - \text{W} - \text{P}$ в исходном состоянии представляют собой твердый раствор замещения W и P в решетке гексагонального $\alpha\text{-Co}$. При нагреве до 100°C никаких изменений в структуре и свойствах покрытий не происходит. В области температур $250\text{--}450^\circ\text{C}$ протекает процесс распада α -твердого раствора при одновременном образовании фазы Co_2P . В области температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$ происходит переход гексагонального $\alpha\text{-Co}$ в кубический гранецентрированный $\beta\text{-Co}$ и распад β -твердого раствора с выделением фазы Co_3W . При нагреве покрытий выше 600°C идут процессы коагуляции и рекристаллизации частиц образовавшихся фаз.

Микрофотографии шлифов поперечного среза покрытий дают четкую столбчатую структуру с характерной слоистостью. В соответствии со структурно-фазовыми превращениями находятся и изменения свойств покрытий. Это наглядно видно на кривых зависимости твердости от температуры отжига. Повышение твердости покрытий после отжига в области температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ и $500\text{--}600^\circ\text{C}$ связано с выделением фазы Co_2P и Co_3W соответственно. Изменение магнитных характеристик покрытий также связано с указанными выше структурно-фазовыми превращениями (рис. 25).

12. Покрyтия $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$, $\text{Co} - \text{Fe} - \text{P}$, $\text{Co} - \text{Re} - \text{P}$, $\text{Co} - \text{Cu} - \text{P}$, $\text{Co} - \text{Mo} - \text{P}$, $\text{Co} - \text{Mn} - \text{P}$

$\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -покрyт и е. С точки зрения магнитных характеристик значительный интерес представляют пленки сплава $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$. Эти пленки наносились как на лавсановую основу, так и на образцы из латуни. Поверхность лавсановой пленки активировалась путем последовательной обработки в растворах хлористого олова и хлористого палладия. Латунь обрабатывалась только в растворе хлористого палладия. Нанесение покрытия осуществлялось в растворе следующего состава (г/л): хлористый кобальт 7,5; гипофосфит натрия 3,5; лимонная кислота 20; хлористый аммоний 12,5; хлористый цинк 0,1; рН 8,2; температура 80°C .

Содержание цинка в покрытиях увеличивается линейно с повышением концентрации хлористого цинка в растворе, находясь в пределах 0—4 (массовые доли, %), при этом содержание фосфора остается постоянным (~ 4 массовые доли, %). Полученные покрытия были блестящими и обнаруживали хорошую адгезию с металлом основы. Микроструктура поперечного среза $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -покрытия обнаруживает слоистость. Твердость покрытий составляет $3500\text{--}4000$ МПа.

Наибольшее внимание уделялось изучению магнитных свойств $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -пленок.

Изменение коэрцитивной силы в зависимости от содержания цинка в сплавах, полученных на латуни и лавсане, показано на рис. 26. Толщина пленок — 0,5 мкм. Из рассмотренных данных вытекает, что коэрцитивная сила является линейной функцией содержания цинка в покрытии. При содержании (массовые доли, %) в пленке

4 цинка H_c для пленок на латуни и на лавсане достигают одинакового значения.

Коэрцитивная сила химически восстановленных $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -пленок, полученных на лавсане, зависит от их толщины; она увеличивается до максимума $77 \cdot 10^3 - 88 \cdot 10^3$ А/м при толщине 0,02 мкм и далее с ростом толщины пленки уменьшается; она мало изменяется с увеличением концентрации цинка в пленке. Прямоугольность петли гистерезиса уменьшается от 0,7 до 0,5 при снижении толщины пленки от 0,05 до 0,0150 мкм, при толщине пленки более 0,06 мкм прямоугольность петли

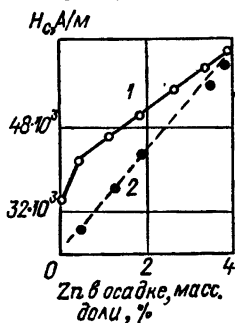


Рис. 26. Зависимость коэрцитивной силы от содержания цинка в $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -покрытиях: 1 — на латуни; 2 — на лавсане

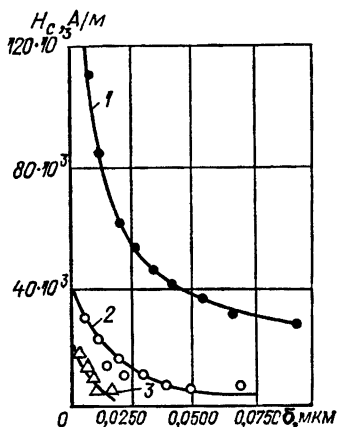


Рис. 27. Зависимость коэрцитивной силы $\text{Co} - \text{Fe} - \text{P}$ -пленок от их толщины. Концентрация железа, массовые доли, %: 1 — 0; 2 — 6,2; 3 — 40

гистерезиса остается приблизительно постоянной. При низких содержаниях цинка в $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -пленках их коэрцитивная сила меньше при нанесении на латунь, чем на лавсан. Пленки, полученные при концентрации хлористого цинка 1 г/л, независимо от природы основы характеризуются одинаковой величиной коэрцитивной силы.

Зависимость H_c $\text{Co} - \text{Zn} - \text{P}$ -пленок от концентрации гипофосфита при постоянном содержании ионов кобальта в растворе характеризуется сначала увеличением H_c с повышением концентрации гипофосфита, а затем ее снижением. Максимальная величина H_c , равная $92 \cdot 10^3$ А/м, наблюдалась при отношении концентраций гипофосфита к кобальту в растворе, равном 3,2. Увеличение pH от 7,8 до 9,4 приводит к увеличению коэрцитивной силы; при дальнейшем увеличении pH раствора H_c уменьшается.

Со — Fe — P покрытие. Для осаждения $\text{Co} - \text{Fe} - \text{P}$ -сплава можно использовать раствор следующего состава (г/л): сернокисл. железо (закисное) 30; сернокислый кобальт 10; гипофосфит натрия 10; сегнетова соль 50; pH 8—10; температура 90 °С.

Полученные покрытия содержали (массовые доли, %): железа 70, кобальта 30. Скорость осаждения составила 10 мкм/ч. Содержание фосфора в $\text{Co} - \text{Fe} - \text{P}$ -пленках падает по мере увеличения коли-

чества железа в них. В пленках, полученных из растворов, содержащих свыше 25 % железа (от суммарного содержания железа и кобальта в растворе), обнаруживаются только следы фосфора.

На рентгенограммах Co — Fe — P-пленок, полученных из раствора с 25 % железа, выявляется наличие двух фаз: α -Co и α -Fe.

Коэрцитивная сила Co — Fe — P-пленок, независимо от содержания в них железа и кобальта, монотонно уменьшалась с толщиной покрытия. Зависимость коэрцитивной силы Co — Fe — P-пленок от толщины пленок показана на рис. 27.

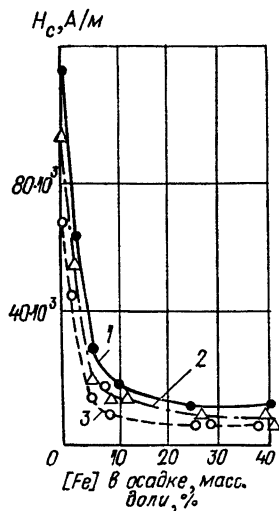


Рис. 28. Зависимость коэрцитивной силы Co — Fe — P-пленок от содержания в них железа. Толщина пленок (мкм): 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2

Резкое уменьшение коэрцитивной силы наблюдается при включении в осадок железа в количестве до 10 (массовые доли, %); последующее увеличение содержания железа в пленке практически не влияло на H_c (рис. 28). Прямоугольность петли гистерезиса Co — Fe — P-пленок находилась в пределах 0,70—0,95.

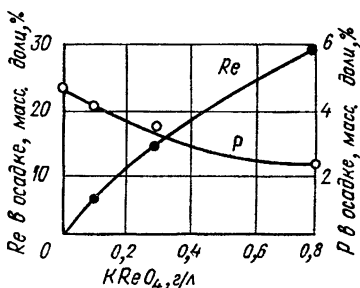


Рис. 29. Зависимость состава Co — Re — P-покрытий от концентрации перрената калия в растворе

Co — Re — P-покрытие. Для получения этих покрытий использовался раствор следующего состава (г/л): хлористый кобальт 30; гипофосфит натрия 20; лимоннокислый натрий 80; хлористый аммоний 50; аммиак (25 %-ный) 60 мл/л. В указанный раствор вводился перренат калия в количестве 0—0,8 г/л, pH 8—9, температура — 95 °С. В качестве основы использовались медные пластины. Результаты исследования представлены на рис. 29.

С увеличением концентрации перрената калия количество рения в покрытии возрастает от 0 до 30 (массовые доли, %), а количество фосфора уменьшается от 4,5 до 2,2 (массовые доли, %). Изучение зависимости коэрцитивной силы от количества введенного в раствор перрената калия показывает, что добавление в раствор 0,1 $KReO_4$ почти не изменяет величины коэрцитивной силы по сравнению с Co — P-покрытиями; при концентрации 0,3 $KReO_4$ коэрцитивная сила снижается.

Со — Си — Р-покрытие. Сплав Со — Си — Р был получен путем введения в аммиачный цитратный раствор для химического кобальтирования соли двухвалентной меди. Максимальное содержание меди достигало 23 (массовые доли, %). Скорость осаждения составляла 5 мкм/ч. Легирование медью сплава Со — Р уменьшало величину коэрцитивной силы; другие магнитные характеристики изменялись незначительно.

Покрытие Со — Мо — Р. Для осаждения Со — Мо — Р-пленок применялся раствор, содержащий (г/л): хлористый кобальт 25—30; молибденовокислый аммоний 0,005—0,01; лимоннокислый натрий 80—100; гипофосфит натрия 15—20; хлористый аммоний 40—50; аммиак (25 %-ный) до pH 9—9,5; температура 90 °С. Этот сплав рекомендуется использовать как ферромагнитный материал.

Покрытие Со — Мп — Р. Со — Мп — Р-сплав может быть получен из раствора следующего состава (моль/л): хлористый кобальт 0,2; хлористый марганец 0,1; гипофосфит натрия 0,5; маленовокислый аммоний 0,3; гликоль 0,3; аммиак 0,3; pH 10,5; температура 80 °С.

Были получены блестящие Со — Мп — Р-покрытия, магнитные свойства которых сильно изменялись от присутствия марганца в осадке. Твердость по Виккерсу составляла 1500 МПа.

IV. ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

13. Свойства покрытия и условия образования

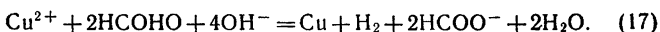
Наибольшее практическое значение приобрело химическое меднение в производстве печатных плат. Оно применяется для металлизации сквозных отверстий простых и многослойных двусторонних печатных схем. Серебро не используется для этой цели не только из-за высокой стоимости, но и потому, что оно при высокой влажности воздуха может мигрировать на поверхности пластмасс, особенно феноловых, вызывая нежелательный электронный эффект. Поэтому за рубежом широко применяется производство всей печатной схемы с помощью химического меднения. В настоящее время некоторые металлические детали и изделия с успехом заменяются пластмассовыми, на которые наносят медь химическим способом в качестве токопроводящего подслоя, наращивают ее электрохимически, а затем также электрохимически осаждают декоративное и коррозионно-стойкое никелевое, хромовое или другое покрытие. Металлизация пластмасс улучшает внешний вид изделий и предохраняет пластмассы от старения. В радиоэлектронике подобная металлизация обеспечивает электростатическое и электромагнитное экранирование приборов и удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к ним (например, к приборам СВЧ).

При замене металлических деталей металлизированными пластмассовыми деталями уменьшаются масса и себестоимость приборов и изделий, поэтому металлизация пластмасс широко применяется в радиоэлектронике, автомобилестроении, в производстве телефонных аппаратов, деталей велосипедов и т. п. В некоторых случаях медь химическим способом наносят на многослойную поверхность, состоящую из чередующихся слоев металла и диэлектрика. Иногда меднят сложные поверхности: металл — полупроводник — диэлек-

трик. Спрос на медные зеркала заставляет искать рациональные методы меднения гладкой поверхности стекла.

Из-за расширения потребности в профилированных металлических изделиях, нуждающихся в покрытии, внимание уделяется и химическому меднению железа, стали, алюминия и некоторых других металлов. Кроме того, медь эластичнее полученного химическим путем никеля и химическое меднение может осуществляться на холоду. Химическое меднение используется в гальванопластике, а также для защиты отдельных участков стальных деталей при цементации.

В настоящее время существуют несколько теорий, объясняющих механизм процесса. Процесс химического меднения основан на восстановлении меди из ее комплексной соли формальдегидом в щелочной среде по уравнению

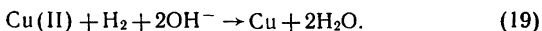


Предполагается, что процесс меднения определяется двумя реакциями:

а) дегидрогенизации формальдегида:

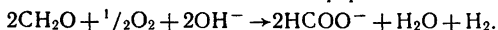


б) последующего восстановления Cu(II) водородом:

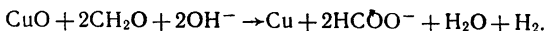
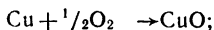


Возможно, в реакции (19) участвует активный водород и даже атомный.

В последнее время высказывается мнение, что этот процесс носит каталитический и автокаталитический характер. Было установлено, что водород выделяется лишь в том случае, когда в растворе содержится кислород. После его удаления инертным газом выделение водорода прекращается. Отсюда можно сделать заключение, что мы имеем дело с каталитическим окислением формальдегида кислородом:

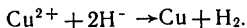


Эта реакция при комнатной температуре заметно протекает лишь под влиянием катализатора, в данном случае — меди. Схема катализа:



Из этого следует, что на холоду металлическая медь не вызывает дегидрогенизации формальдегида и, следовательно, механизм восстановления Cu(II) , предполагающий первой стадией именно дегидрогенизацию, маловероятен.

Предложен, кроме вышеуказанного, гидридный механизм, по которому на поверхности катализатора из формальдегида отщепляется отрицательный ион водорода H^- , восстанавливающий Cu :



Для объяснения каталитического влияния металлической поверхности на процесс химического меднения предложена также электрохимическая теория, по которой на отдельных участках поверхности катализатора происходит катодное восстановление Cu(II) и анодное

окисление CH_2O . Катализатор служит для передачи электронов, переход которых от формальдегида к ионам меди затруднен.

14. Составы растворов химического меднения

Растворы химического меднения могут быть концентрированные (быстрого действия) и неконцентрированные (медленного действия). Концентрация солей двухвалентной меди, входящих в состав раствора, обеспечивает нужную скорость меднения.

Основным восстановителем является формальдегид, восстанавливающий медь на холоду. Как показывают исследования, скорость восстановления меди увеличивается с увеличением концентрации формальдегида, причем увеличение более значительно при небольших концентрациях CH_2O . Кроме того, чем выше в растворе концентрация ионов меди, тем сильнее влияние концентрации формальдегида на скорость процесса меднения. В качестве восстановителей можно применять гипофосфит и гидразин, но они менее удобны, так как их восстановительные свойства проявляются лишь при повышенной температуре.

Важно учитывать pH раствора. Растворы, в которых Cu(II) восстанавливается гипофосфитом или гидросульфитом, являются обычно кислыми. Гидразин и формальдегид восстанавливают медь в щелочной среде. Восстанавливающая способность формальдегида увеличивается с повышением щелочности среды. Восстановление Cu(II) формальдегидом начинается лишь при $\text{pH} > 11$ и скорость восстановления увеличивается с повышением pH (рис. 30). Величина pH неконцентрированных растворов меднения обычно не ниже 12,0, а концентрированных — может быть 11,5.

Для растворения солей меди в щелочном растворе в нем должны присутствовать лиганды, которые связывают ионы меди в комплекс. С ионами меди образуют комплексы ионы гидроксидов, тартрата, оксалата, карбоната, аммиака, глицерина, трилона Б и некоторые др. Комплексообразователи (лиганды) не только увеличивают растворимость солей меди в щелочной среде, но и влияют на процесс восстановления ионов меди. Следовательно, вещества, образующие прочные комплексы с ионами меди, увеличивают устойчивость растворов химического меднения. Кроме того, комплексообразователи влияют на скорость каталитического восстановления меди и на физические свойства получаемого покрытия: плотность, блеск, цвет и т. п. В качестве комплексообразователей и блескообразующих веществ могут быть использованы также аминокислоты, этиленаминокислоты. Самые распро-

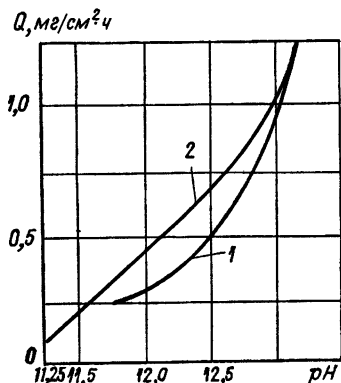


Рис. 30. Зависимость скорости образования медного слоя от pH раствора:
1 — в присутствии соли никеля;
2 — без соли никеля

страненные комплексообразователи — тартраты (сегнетова соль) и глицерин.

Добавки карбоната и аммиака к тартратным или глицериновым растворам меднения увеличивают стабильность этих растворов. Кроме того, карбонат увеличивает скорость покрытия, способствует максимальному осаждению на деталях и поэтому карбонаты входят в состав большинства растворов химического меднения.

В качестве стабилизаторов используют также тиомочевину, гипосульфит, диэтилдитиокарбомат. Стабилизаторы адсорбируются на выпадающих в растворе твердых частицах и препятствуют их превращению в центры кристаллизации.

Для облегчения образования покрытия и улучшения сцепления в раствор меднения рекомендуется вводить различные поверхностно-активные вещества (смачиватели), типа препарата «Прогресс», уменьшающие поверхностное натяжение и облегчающие выделение водорода в виде малых пузырьков.

Для растворов, у которых концентрация и природа компонентов различны, существует оптимальное значение pH, при котором осаждение протекает с наибольшей эффективностью. Добавление в эти растворы никелевых солей (в определенных концентрациях) улучшает протекание реакций и качество покрытий.

В присутствии ионов никеля не наблюдается самопроизвольного отслаивания меди, что имеет место при меднении на гладкой поверхности в растворе, не содержащем ионов никеля. Присутствие ионов никеля даже на шероховатой поверхности повышает сцепление с поверхностью примерно в 1,5 раза. В некоторых работах отмечено, что при $\text{pH} \geq 13$ положительное влияние ионов никеля на адгезию покрытия с неметаллической основой значительно ослабевает, а при меднении гладкой поверхности наблюдаются вздутия осадка. Химическое меднение осуществляется после подготовительных операций: обезжиривания, травления, сенсактивирования, промывки (см. химическое никелирование диэлектриков).

На основании промышленного опыта применения растворов химического меднения при металлизации диэлектриков и в производстве печатных плат рекомендуются растворы, составы которых представлены в табл. 23.

Раствор 1 имеет скорость осаждения меди 0,8—1,0 мкм/ч при плотности загрузки 2—2,5 дм²/л. Раствор обладает высокой стабильностью, но менее производителен из-за пониженной концентрации солей меди.

Раствор 2 имеет скорость осаждения 2—4 мкм/ч при плотности загрузки 2—2,5 дм²/л. Раствор обладает большей производительностью, но меньшей стабильностью.

Раствор 3 отличается высокой стабильностью и допускает длительную эксплуатацию, что дает возможность получать в нем толстые слои меди.

Химическое меднение металлов пока не имеет широкого распространения, так как механические свойства химически полученной меди хуже, чем электрохимической, и поэтому химическое меднение металлов ограничено специальными случаями.

При меднении диэлектриков иногда необходимо получить покрытие также и на металле. Например, при меднении двусторонних отверстий или многослойных печатных схем необходимо, чтобы медная пленка на диэлектрике была достаточно прочно соединена с метал-

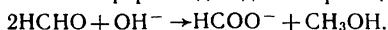
Т а б л и ц а 23. Растворы химического меднения

Компоненты	Концентрация компонентов раствора, г/л		
	1	2	3
Медь сернокислая (кристаллогидрат)	10—15	25—35	25—35
Сегнетова соль	50—60	150—170	—
Гидроксид натрия	10—15	40—50	30—40
Натрий углекислый	2—3	25—35	20—30
Трилон Б	—	—	80—90
Формалин (40 %-ный), мл/л	15—20	20—25	20—25
Тиосульфат натрия	0,005—0,0010	0,002—0,003	—
Никель хлористый (кристаллогидрат)	2—3	2—3	—
Роданин	—	—	0,003—0,005
Моющее средство «Прогресс»	—	0,5—1,0	—
Калий железосинеродистый	—	—	0,10—0,15

лической фольгой, что можно достичь лишь в том случае, если слой меди наносится на фольгу по краям отверстий.

Практическое применение растворов химического меднения осложняется тем, что они являются неустойчивыми, продолжительность их использования иногда не превышает 1—2 ч. Неустойчивость растворов проявляется в том, что при некоторых условиях восстановление Cu(II) начинается не только на покрываемой поверхности, но и во всем объеме раствора. Так как реакция восстановления Cu(II) формальдегидом протекает автокаталитически, то соли меди и формальдегида быстро и непроизводительно расходуются и ванна выходит из строя.

В растворах химического меднения после длительного хранения происходит разложение формальдегида по реакции Канниццаро:



Поэтому растворы меднения обычно приготавливаются в виде отдельных растворов, которые смешиваются непосредственно перед меднением. В этих растворах формальдегид и щелочные вещества должны находиться раздельно. Соль меди может находиться с формальдегидом, так как в отсутствие щелочи восстановления меди не происходит.

Если в растворе присутствует металлическая медь, то при восстановлении меди на каталитической поверхности увеличивается склонность к восстановлению ее во всем объеме.

Можно перечислить следующие факторы, способствующие восстановлению меди во всем растворе:

1) повышение концентрации реагирующих веществ — двухвалентной меди, формальдегида и щелочи, повышение температуры, а также увеличение соотношения каталитической поверхности и объема, т. е. степени загрузки ванны;

2) недостаточное количество лиганда или лиганд, образующий слабый комплекс меди;

3) присутствие в растворе катализатора восстановления меди: частиц металлической меди, отрывающихся от покрытия, или частиц активатора, например, в случае, когда активированная поверхность не промывается;

4) любые твердые частицы в растворе могут служить центрами кристаллизации и, таким образом, облегчать образование зародышей металлической меди в объеме раствора.

Простейшей мерой стабилизации растворов является уменьшение их концентрации. Все известные неконцентрированные растворы меднения стабильнее концентрированных. Возможны, однако, и меры стабилизации, не приводящие к снижению скорости меднения. Таковыми являются:

1) добавка стабилизирующих веществ: соединений, образующих прочные комплексы с медью (карбонат, триэтаноламин, трилон Б, тиосульфат, железосинеродистый калий, роданин), поверхностно-активных веществ (высшие спирты, жирные кислоты и др.), которые, адсорбируясь на поверхности твердых частиц, могут блокировать их, затрудняя кристаллизацию меди. Однако добавки могут иногда неблагоприятно влиять на качество покрытия;

2) фильтрование раствора для удаления частиц катализатора или других веществ. При применении непрерывного фильтрования неконцентрированные растворы можно практически использовать неограниченное время, добавляя реактивы по мере их расходования;

3) умеренная степень загрузки (не превышать $2,5 \text{ дм}^2/\text{л}$);

4) перемешивание раствора любым способом. Перемешивание, кроме стабилизации, увеличивает скорость меднения, а также способствует получению более плотного осадка меди. Поэтому перемешивание можно рекомендовать как простой и эффективный способ улучшения химического меднения.

Химическое меднение можно осуществить путем разбрызгивания раствора с помощью специального пистолета-распылителя. Процесс пульверизации позволяет наносить слой меди на изделия, погружение которых в ванну затруднительно из-за больших габаритов или по каким-либо другим причинам. При меднении путем пульверизации всегда применяют два различных раствора, которые с помощью двухствольного пистолета по двум его каналам подаются к определенному участку поверхности изделия, где и смешиваются.

Специфической особенностью этого метода является то, что здесь можно использовать и такие растворы, в которых восстановление меди не является автокаталитическим. Дело в том, что большая скорость, необходимая для восстановления, достигается лишь в условиях, когда реакция идет во всем растворе, поэтому при использовании этого метода, наряду с формальдегидом, можно применять и другие восстановители (например, гипофосфит). Необходимую скорость восстановления меди обычно достигают повышением температуры раствора, по этой причине большинство предложенных растворов работает при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Поскольку при столь высоких температурах происходит размягчение многих пластмасс, то ряд авторов стремился разработать состав раствора меднения при комнатной температуре. В этом случае необходимая скорость восстановления обеспечивалась наличием в растворе ионов палладия, платины или золота, которые, восстанавливаясь в щелочной среде формальдегидом, образуют на поверхности изделия множество каталитически активных центров. Указанным методом можно металлизировать

полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, керамические материалы и т. д. Формалин можно заменить гидразингидратом.

Химическое меднение без погружения в ванну можно проводить не только путем разбрызгивания растворов, но и нанесением специального раствора, имеющего повышенную вязкость для увеличения времени контакта с поверхностью (например, при вертикальном положении крупногабаритных изделий). Более подробные сведения о составах растворов для разбрызгивания и составах паст можно подчерпнуть в работе [8].

15. Приготовление и корректирование растворов химического меднения

Приготовление и корректирование растворов 1 и 2.

Растворы химического меднения не пригодны после длительного хранения из-за того, что происходит разложение формальдегида по реакции Канниццаро. Для приготовления раствора в отдельном объеме воды растворяют сернистую медь и хлористый никель, а в другом объеме калий-натрий виннокислый, гидроксид натрия и углекислый натрий. При перемешивании первый раствор вливают во второй и уровень раствора доводят до заданного. Стабилизатор и формалин вводят в рабочий раствор за 4—5 мин до процесса меднения, не забывая, что промышленный формалин содержит 40 % основного вещества.

Полученный раствор химического меднения проверяют на кислотность (рН должна быть 12,2—12,7). При соблюдении рН раствора, наличии стабилизатора и регулировании количества формалина раствор может достаточно долго работать. Контроль и корректирование рабочего раствора производятся по данным химического анализа. Корректирование раствора проводят обычно в начале работы ежедневно по меди, щелочи и формалину, по сегнетовой соли — один раз в три-четыре дня. При корректировании в раствор добавляют в виде концентрированных растворов сернистую медь, гидроксид натрия и формалин. Тиосульфат натрия вводят в конце работы (0,005 г/л). В связи с тем, что раствор химического меднения при хранении более суток разрушается, его необходимо подкислять серной кислотой (1:1) до рН 5—6. Перед началом работы с помощью гидроксида натрия рН раствора доводят до 12,4. Затем корректируют раствор по всем компонентам по данным химического анализа.

В отработанном растворе необходимо определить содержание меди и затем ввести в раствор сернистую медь с таким расчетом, чтобы вся сегнетова соль выпала в осадок в виде виннокислой меди. Для этого раствор подкисляют серной кислотой до рН 3,8—4,3, выпавший осадок виннокислой меди промывают холодной водой, высушивают при комнатной температуре. Полученный тартрат меди можно использовать для приготовления раствора химического меднения, тем самым уменьшив количество вводимой в раствор сегнетовой соли.

Приготовление и корректирование раствора 3 с трилоном Б. Отдельно растворяется необходимое количество сернистой меди и железосинеродистого калия в небольших объемах. Затем в отдельной емкости растворяется гидроксид натрия и углекислый натрий и в этот раствор вводится трилон Б. Далее готовится раствор стабилизатора, для чего 0,25 г роданина растворяется в

дистиллированной воде, в которую введено две-три капли концентрированного раствора гидроксида натрия (объем раствора довести дистиллированной водой до 1 л).

Раствор сернокислой меди добавляют в раствор гидроксида натрия с трилоном Б, тщательно перемешивают и последовательно добавляют растворы железосинеродистого калия и роданина. Полученный раствор отфильтровывают, доливают до заданного объема водой. В растворе проверяют величину pH, которая должна находиться в пределах 12,6—12,8. Формалин вводится в раствор за 10—15 мин до начала работы. Корректирование раствора производится аналогично корректированию растворов 1 и 2. Трилон Б (10 г/л) добавляют через каждые три-четыре дня работы.

В процессе химического меднения необходимо соблюдать следующие правила эксплуатации ванн:

1. Детали следует располагать на подвесках таким образом, чтобы обеспечить свободный выход газообразного водорода.

2. Детали в процессе химического меднения необходимо покачивать с целью обновления раствора, соприкасающегося с их поверхностью.

Т а б л и ц а 24. Основные неполадки и способы их устранения в ваннах химического меднения

Неполадки	Возможные причины	Способы устранения
Наличие не-покрытых участков на дета-лях	Изменение в составе растворов сенсибилизиро-вания и активирования Образование газовых мешков, неравномерное омывание поверхности де-талей раствором	Проверить пригод-ность растворов, откоррек-тировать их или заменить свежими Производить встряхи-вание в ванне
Самопроиз-вольное осажде-ние металла на внутренней по-верхности ванн	Плохая очистка ванн, наличие меди или других очагов восстановления ме-талла	Отфильтровать рас-твор, очистить ванну азот-ной кислотой
Медь не осаждается на поверхность де-талей	Низкое значение вели-чины pH ($\text{pH} < 10,5$) Недостаток формали-на в растворе Повышенная концен-трация стабилизатора в растворе	Проверить pH рас-твора и откорректировать добавлением NaOH Добавить в раствор формалин Добавить свежий рас-твор без стабилизатора
На деталях осаждается тем-ный слой меди	Перетравлена поверх-ность деталей Высокое значение pH раствора	Уменьшить время травления Снизить pH добавле-нием разбавленной H_2SO_4

3. Для предотвращения самопроизвольного разложения раствора не следует допускать наличия следов металлической меди на дне и стенках ванны. В случае образования меди ванну следует промыть азотной кислотой (1:1), а затем тщательно промыть водой.

4. При многократном использовании подвесок необходимо удалять с них металлическое покрытие, так как оно недопустимо в растворах сенсibilизации и активации, а также и химического меднения.

5. Ванна химического меднения должна быть оборудована устройством непрерывной фильтрации раствора, исключающим применение металлических деталей.

6. Раствор для химического меднения необходимо не менее двух раз в смену подвергать химическому анализу.

Основные неполадки в работе ванны химического меднения приведены в табл. 24.

Розовским и Вяшкалисом [8] отмечено, что в некоторых случаях поверхность металлической меди теряет свои каталитические свойства, реакция восстановления меди прекращается, т. е. поверхность пассивируется. Пассивирование меди может происходить из-за: 1) низкого pH раствора; 2) контакта поверхности с кислородом воздуха; 3) повышения температуры раствора. При этом изменяется окраска медного слоя — цвет из характерного медного переходит в желтый, коричневый, зеленый, фиолетовый.

Установлено, что пассивные пленки состоят из закиси меди; закись-меди восстанавливается формальдегидом лишь при высокой щелочности среды. При повышении pH раствора до 12,5 поверхность меди сохраняется активной. Установлено также, что повышение температуры до 30 °C и выше при барботировании воздухом также приводит к быстрому пассивированию меди.

Процесс пассивирования является автокаталитическим, и ему способствует пленка закиси меди, образующаяся на поверхности меди при ее соприкосновении с кислородом. Этим объясняется трудность химического меднения металлической меди после ее продолжительного пребывания на воздухе. Пассивные пленки легко растворяются в аммиаке, после чего поверхность меди становится активной.

V. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

16. Химическое серебрение

Химическое серебрение широко применяется в производстве зеркал. Кроме того, в ряде случаев производится серебрение различных пластмасс, восковых композиций и металлов.

В основе процесса химического серебрения лежит реакция восстановления серебра из его соединений. Обычно в качестве основного компонента применяют соль серебра в виде нитрата, цианистого или аммиачного комплекса. Из восстановителей используют пирогаллол, формальдегид, сегнетову соль, гидразингидрат. В более старых рецептах в качестве восстановителя применялись инвертированный сахар, глюкоза. Образование зеркальной пленки возможно только при довольно медленном течении процесса, по этой причине сильные восстановители малопригодны. По этой же причине рекомендуется вести процесс серебрения при пониженной температуре.

Химическое серебрение можно производить методом погружения деталей в раствор, полива или распыления растворов сжатым воздухом из специального пистолета. Наиболее экономичен метод пульверизации, который позволяет уменьшить расход серебра примерно в 10 раз по сравнению с первыми двумя способами.

Процесс восстановления серебра довольно легко протекает не только на поверхности обрабатываемых форм, но и во всем объеме раствора. Поэтому растворы серебрения малостабильны; для их стабилизации предложено вводить различные добавки: желатину, пиридин, соединения хрома, а также соединения меди, ртути и свинца. Покрытия получаются очень тонкие, не превышающие 1 мкм. Для увеличения толщины слоя можно применять контакт из алюминия или магния.

Состав раствора для химического серебрения стекла следующий: (первый раствор) нитрат серебра 5 г; гидроксид натрия 3,5 г; вода дистиллированная 1 л; (второй раствор) глюкоза 5 г; вода дистиллированная 1 л. Приготавливают раствор серебрения таким образом: растворяют нитрат серебра в 1 л дистиллированной воды; отдельно растворяют в воде гидроксид натрия (или эквивалентное количество гидроксида калия) и смешивают. Образовавшийся при сливании растворов гидрат окиси серебра растворяют в 22—24 мл 25 %-ного раствора аммиака, разбавляют до требуемого объема и затем фильтруют. Восстановитель приготавливают простым растворением глюкозы в одном литре дистиллированной воды.

Растворы серебра и восстановителя хранят отдельно и смешивают только непосредственно перед серебрением, при этом на два объема комплексной серебряно-аммиачной соли берется один объем раствора глюкозы. При длительном хранении серебряного раствора могут образовываться взрывчатые вещества (азид и нитрид серебра). Поэтому обращение с этими растворами требует исключительной осторожности и соблюдения правил техники безопасности. По этой причине остатки неиспользованного раствора для серебрения необходимо сливать в отстойник, в котором находится в избытке серная кислота с целью разрушения аммиачного комплекса серебра.

Перед серебрением поверхность стекла должна быть тщательно очищена и обезжирена. Детали, подлежащие серебрению, укладывают в кюветы, заливают азотной кислотой (плотность 1,4), выдерживают 4—10 мин, затем кислоту сливают и детали тщательно промывают водой, после этого протирают тампоном, смоченным 15—20 %-ным раствором щелочи и вновь промывают дистиллированной водой. Детали обрабатывают в течение нескольких минут в 0,05—0,1 %-ном растворе хлористого олова, промывают водой и хранят в дистиллированной воде перед серебрением.

Серебрение восковых композиций. В некоторых случаях возникает необходимость нанести тонкий слой серебра на изделия из воска или восковых композиций. Для повышения смачиваемости поверхность воска предварительно промывается этиловым спиртом (1—2 мин), затем активируют в течение 5 мин раствором следующего состава: олово хлористое 5 г; соляная кислота (плотность 1,19) 40 мл; дистиллированная вода 1 л. Затем форму промывают дистиллированной водой и подвергают серебрению. Для этого используют два раствора.

Раствор 1: нитрат серебра 20 г; дистиллированная вода 1 л.

Раствор 2: пирогаллол 35 г; лимонная кислота 25 г; дистиллированная вода 1 л.

Нитрат серебра используется без добавления аммиака, так как щелочная среда вызывает омыление воска. Перед серебрением смешивают одну объемную часть раствора 1 с одной объемной частью раствора 2 и в полученный раствор погружают изделие. После разложения раствора изделие из восковой композиции промывают дистиллированной водой и операцию серебрения повторяют. По окончании серебрения изделие сушат.

Для серебрения изделий из парафина предварительно обрабатывают их в растворе щелочи, затем в плавиковой кислоте, после чего активируют 10 %-ным раствором хлористого олова. Для серебрения используют раствор следующего состава (мл): нитрат серебра (10 %-ный) 140; аммиак (25 %-ный) 100; гидроксид натрия (3,5 %-ный) 150.

В этот раствор вводят восстановитель в количестве 7—8 % (по объему). В качестве восстановителя применяют глюкозу (100 г/л).

Пластмассовые детали можно серебрить методом пульверизации, предварительно активируя их поверхность раствором хлористого олова. Растворы серебрения и восстановителя подаются раздельно в двухсопловый пульверизатор, и только на поверхности детали, покрываемой серебром, происходит смешивание растворов. Составы растворов для серебрения методом пульверизации аналогичны предложенным ранее растворам для серебрения воска и восковых композиций. Процесс серебрения осуществляется на холоду, но покрытия более высокого качества получаются при температуре 8—12 °С. Толщина слоя серебра составляет 0,1—0,2 мкм. При необходимости получения более толстых слоев серебра операцию повторяют. После окончания процесса изделие промывают водой и сушат.

Для серебрения форм из полимерных материалов применяют концентрированные растворы, содержащие 60 г/л нитрата серебра и 70 мл/л 25 %-ной гидроокиси аммония. В качестве восстановителя используется раствор, содержащий 100 г/л глюкозы и 65 мл/л 40 %-ного раствора формалина. По приведенным данным, максимальная величина сцепления пленки серебра с материалом изделия получается при использовании глюкозы, минимальная — с формалином; с сегнетовой солью величина сцепления имеет промежуточное значение.

В случае серебрения сложнопрофилированных деталей с толщиной покрытия 10—20 мкм применяется раствор, содержащий комплексную цианистую соль серебра и восстановитель — гипофосфит. В качестве примера в литературе приводится следующий раствор (г/л): дицианоаргентат калия 2; калий цианистый свободный 0,2; гипофосфит натрия 10; рН 13,5. Процесс осуществляется при температуре 96 °С.

При получении серебряных покрытий небольшой толщины на мелких изделиях из меди, латуни, мельхиора и других медных сплавов применяют контактное серебрение, используя цинковый электрод. Раствор имеет следующий состав (г/л): нитрат серебра 10; цианистый калий 30; температура ванны 60—70 °С; продолжительность погружения 2—3 мин.

Контактное серебрение можно осуществить также путем протирки поверхности меди с помощью щетки. Для этого используют раствор

следующего состава: нитрат серебра 20 г; калий цианистый 30 г; хлористый натрий 8 г; вода 1 л. Небольшое количество этого раствора смешивают с толко измельченным мелом или венской известью. Полученной кашицей натирают поверхность изделия, Натираание производят до получения равномерного отложения серебра. Предлагается также раствор, содержащий (г/л): хлористого серебра 10, хлористого натрия 20 и кислого виннокислого калия 20.

Н. Т. Кудрявцев [4] разработал следующий процесс контактно-химического серебрения для нанесения покрытия на волноводные трубы и изделия сложной конфигурации из меди и ее сплавов. Предложен раствор следующего состава (г/л): 10 — AgCN ; 20 — NaCN (свободного) и 10 — NaH_2PO_2 при температуре 50°C и контакте с алюминием. Алюминий в виде проволоки помещают в пористую керамическую диафрагму с раствором, содержащим 20 г/л цианида натрия и 10 г/л гидроксида натрия, а затем вие раствора накоротко соединяют с покрываемым изделием.

Поверхность латуни и мельхиора предварительно амальгамируют. Этим способом можно получать равномерные покрытия толщиной 10 мкм и больше. Скорость осаждения 10—15 мкм в 1 ч. Вместо цианистого раствора может быть использован железистосинеродистый раствор следующего состава (г/л): нитрат серебра 10—15, калий железистосинеродистый 25—30; калий углекислый 10—20; рН 6,5—7,5.

Железистосинеродистый раствор готовится путем приливания $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ к раствору AgNO_3 ; после образования осадка железистосинеродистого серебра добавляют поташ и нагревают до кипения (количество компонентов определяется по расчету). При появлении коричневой окраски гидрата окиси железа в раствор медленно при перемешивании добавляют 33 %-ный раствор перекиси водорода из расчета 50—60 мл на 1 л раствора и кипятят в течение 1—1,5 ч. Осадок гидроокиси железа отфильтровывают, промывая несколько раз горячей водой. Объем раствора доводят до расчетного.

В процессе работы необходимо поддерживать рН 6,5—7,5 добавлением соляной кислоты (1:1). Отношение площадей покрываемых деталей к алюминию поддерживают 6:1. Для контактирования используется алюминий марок А00, А1, А2. Контакт осуществляется через внешнее контактирующее устройство, представляющее собой металлический зажим из меди или латуни.

При серебрении мелких деталей в корзине или в барабане (из винипласта, полиэтилена, полипропилена) контакт осуществляется при помощи медных или латунных шин, расположенных внутри барабана или корзины. Алюминий в процессе работы растворяется, в результате чего образуются гидраты окиси алюминия. Во избежание загрязнения раствора образующимися гидратами алюминий помещают в мешок из хлопчатобумажной или капроновой ткани. В процессе работы в растворе образуется небольшое количество свободного цианида, для связывания которого необходимо помещать в раствор свежеприготовленное хлористое серебро (в бязевом мешке). Раствор контактно-химического серебрения довольно стабилен.

При снижении в нем содержания серебра раствор корректируют концентрированным раствором комплексной соли серебра. Серебряное покрытие, полученное описанным способом, отличается

высокой равномерностью, коррозионной стойкостью и хорошо паяется канифольным флюсом.

Посуда, в которой производилось приготовление серебряльных растворов, а также ванны и кюветы для серебрения должны быть сразу же промыты разбавленной азотной кислотой. Для серебрения применяют химически чистые реактивы. Запасные растворы хранятся в сосудах темного стекла в прохладном затемненном месте.

17. Химическое золочение

Покрyтия золотом, несмотря на высокую стоимость металла, имеют широкое применение благодаря химической стойкости, электропроводности и декоративности. Золочение применяется в приборостроении и радиоэлектронике, а также в ювелирном и часовом деле.

Такие пленки золота пропускают видимые лучи света и отражают инфракрасные лучи и радиоволны. Поэтому их используют для изготовления отражателей радиоволн, селективных световых фильтров, наносят на поверхность различного оборудования для терморегуляции, особенно в космической технике.

В литературе приводится значительное количество рецептов химического золочения. Химическое золочение осуществляется в растворе дицианоаурата калия $\text{KAu}(\text{CN})_2$, к которому в качестве восстановителя добавляют гипофосфит или борогидрид натрия. По ГОСТ 9.047—75 рекомендуется следующий состав раствора для осаждения золота на медь и ее сплавы (г/л): золото (в виде дицианоаурата калия) 2—3; натрий лимоннокислый (трехзамещенный) 45—50; аммоний хлористый 70—75; гипофосфит натрия 8—10; pH 7,5; температура раствора 80—85 °C; плотность загрузки 1—2 $\text{дм}^2/\text{л}$; скорость осаждения 1 $\text{мкм}/\text{ч}$. Покрyтие получается блестящим, но лучшие результаты получаются при использовании в качестве подслоя химически осажденного никеля.

Для получения оптических фильтров находят применение растворы золочения следующих составов (г/л): состав 1 — золото-хлористоводородная кислота 1; углекислый натрий 30; глюкоза 10; температура 10 °C; состав 2 — хлорное золото 3; натрий углекислый 30; формалин (мл/л) 10; температура 8 °C. Покрyтие толщиной в 0,15—0,02 мкм образуется в течение 1—5 мин.

В цианисто-щелочном растворе в присутствии борогидрида натрия можно получить более толстые покрyтия и с большей скоростью осаждения, чем в растворе с гипофосфитом натрия. Рекомендуется следующий состав раствора для химического золочения изделий из меди, никеля и кобальта (г/л): дицианоаурат калия 6; гидроксид калия 7; цианистый калий 6,5; борогидрид натрия 0,4; температура 95—98 °C; скорость осаждения золота 2—3 $\text{мкм}/\text{ч}$; толщина покрyтия может достигать 10 мкм .

Для приготовления раствора к дицианоаурату калия необходимо прибавить цианистый калий (как стабилизатор), а затем борогидрид натрия, предварительно растворенный в щелочном растворе, все тщательно перемешать и нагреть до требуемой температуры.

Для химического золочения может быть использован раствор, не содержащий цианистых соединений, что весьма существенно для золочения некоторых непроводящих материалов. В этом случае тщательно очищенное изделие (процесс обработки аналогичен процессу

перед химическим серебрением) обрабатывают раствором хлористого олова. После тщательной промывки дистиллированной водой изделие погружают в ванну золочения. Процесс проводится при температуре 25—30 °С. Рекомендуется следующий рецепт: раствор 1 — хлористое золото 37 г, вода дистиллированная 1 л; раствор 2 — углекислый натрий 100 г, вода дистиллированная 1 л; раствор 3 — формалин (40 %-ный) 50 мл; вода дистиллированная 1 л. Для составления рабочего раствора все три приведенных раствора берутся в равных объемах.

Золочение изделий, изготовленных из меди и латуни, а также стальных омедненных или латунированных деталей, можно осуществлять с применением пористой диафрагмы и цинкового контакта. Цинковый электрод помещают в анолит-концентрированный раствор поваренной соли, а покрываемое изделие в катодит следующего состава (г/л): золото в виде гремучего золота 1,2; железистосинеродистый натрий (кристаллогидрат) 15,0; фосфат натрия двухзамещенный (кристаллогидрат) 7,5; углекислый натрий 4,0; сульфат натрия 0,15; температура раствора 70 °С, продолжительность процесса 3—5 мин.

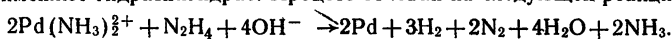
Золочение медных и латунных изделий в результате контактного золота может быть осуществлено в растворе следующего состава (г/л): золотохлористоводородная кислота (кристаллогидрат) 0,6; цианистый калий 10,0; фосфат натрия двухзамещенный (кристаллогидрат) 6,0; гидроксид натрия 1,0; сульфат натрия 3,0; температура ванны 90 °С; концентрация золота в этом растворе поддерживается на заданном уровне периодическим добавлением в раствор золотохлористоводородной кислоты.

18. Химическое палладирование и платинирование

Палладиевое покрытие применяется для придания изделиям высокой коррозионной стойкости, электропроводности, термостойкости, износостойкости, а также в качестве замены золотых покрытий в радиоэлектронике и других отраслях промышленности. Так как электролитический способ палладирования не обеспечивает получения равномерных покрытий для изделий сложного профиля, в таких случаях используется химическое палладирование.

Осаждение палладия химическим способом возможно на железе, никеле, алюминии. Процесс имеет автокаталитический характер. Первые же порции палладия, осевшие на поверхности указанных металлов, действуют как катализаторы, и процесс в дальнейшем развивается без осложнений. Для палладирования таких некаталитических металлов, как медь и ее сплавы, на поверхности изделий осаждают слой серебра или никеля (химическим или электрохимическим способом). Перед нанесением покрытия поверхность деталей должна быть подготовлена обычными способами.

При химическом палладировании в качестве восстановителя применяют гидразингидрат. Процесс основан на следующей реакции:



Растворы для химического палладирования содержат растворимую соль палладия (обычно хлористый палладий), комплексообразователь — аммиак, восстановитель — гидразингидрат. Состав раствора для химического палладирования следующий (г/л): палладий хлористый 4; аммиак (25 %-ный) 300—350 мл/л; трилон Б2; гидра-

зингидрат 2; температура 50—55 °С; скорость покрытия 2—3 мкм/ч; отношение площади покрываемой поверхности к объему рабочего раствора 1:3.

Для приготовления раствора хлористый палладий растворяют при нагревании в 25 %-ном растворе аммиака, затем добавляют трилон Б, после чего раствор фильтруется. Гидразингидрат в виде 5 %-ного раствора добавляют непосредственно перед началом процесса. Через каждые 30 мин добавляют половину первоначального количества гидразингидрата. Для ускорения процесса палладирования применяется встряхивание покрываемых изделий или покрытие в барабанах.

Раствор палладирования не отличается устойчивостью, поэтому необходимо тщательно следить за тем, чтобы в раствор не попадали механические загрязнения и химические примеси. Раствор палладирования можно регенерировать одним из следующих способов: раствор упаривают до небольшого объема и палладий осаждают диметилглиоксимом; осадок отделяют от раствора и прокаливают при температуре 700 °С; полученную окись палладия растворяют в царской водке, удаляют из раствора азотную кислоту и используют для приготовления растворов палладирования, предварительно проанализировав на содержание иона палладия.

По второму способу отработанный раствор химического палладирования подкисляют концентрированной соляной кислотой в присутствии индикатора-метилоранжа; при этом выпадает осадок диаминохлорида палладия, который отфильтровывают и сразу же промывают несколько раз холодной дистиллированной водой (8—10 °С) до отсутствия ионов хлора. Отмытый осадок растворяют в 25 %-ном растворе аммиака и используют (после определения концентрации палладия) для приготовления раствора палладирования. Толщина палладиевого покрытия определяется по образцу-«свидетелю» взвешиванием до и после нанесения покрытия или методом снятия покрытия в азотной кислоте (1:1) с последующим определением палладия весовым методом.

Предложен следующий раствор химического палладирования, обладающий устойчивостью и обеспечивающий получение высококачественных осадков металла. Он состоит из хлористого палладия, аммиака, пирофосфата и гипофосфита натрия. Восстановитель — гипофосфит натрия — вводится в предложенный раствор перед началом работы. Было установлено, что скорость химического палладирования возрастает с увеличением температуры, а стабильность уменьшается. Оптимальная температура, при которой раствор достаточно устойчив, а скорость процесса технологически приемлема, является 40—45 °С.

С увеличением концентрации ионов палладия и гипофосфита стабильность раствора уменьшается, а с увеличением рН среды несколько увеличивается. Увеличение концентрации пирофосфата натрия приводит к уменьшению скорости палладирования, но увеличивает стабильность раствора. Для ускорения процесса химического палладирования рекомендуется вводить в раствор фторид аммония.

Раствор химического палладирования очень чувствителен к различным примесям, содержащимся в растворе. Ионы цинка, меди, железа, никеля вызывают восстановление палладия во всем объеме раствора. Уже при концентрации ионов цинка 0,0004 г-ион/л стабильность раствора уменьшалась в семь раз, а в присутствии

ионов железа в такой же концентрации стабильность снижалась почти в три раза. Аналогичное влияние оказывает присутствие в растворе некоторых веществ органического происхождения. Одновременно с ухудшением стабильности раствора ухудшалось и качество получаемых осадков. При восстановлении палладия параллельно протекает реакция восстановления фосфора, в результате чего последний включается в осадок палладия. Установлено, что количество фосфора в палладиевом покрытии может колебаться в пределах от 1 до 2,5 (массовые доли, %) в зависимости от условий и режима осаждения. Анализ показал также, что в процессе химического палладирования водород практически не включается в осадок палладия.

Предлагается следующий состав химического палладирования (моль/л): палладий хлористый 0,05; пирофосфат натрия 0,11; фторид аммония 0,3; аммиак 8; гипофосфит натрия 0,05; pH 10; температура 45—55 °C; скорость осаждения 3—4 мкм/ч. Из указанного раствора были получены светлые, гладкие палладиевые покрытия толщиной до 10 мкм на меди и медных сплавах, на никеле, кобальте и их сплавах, серебре и платине.

Предложен [8] оптимальный состав раствора для химического палладирования (г/л): палладий хлористый 2; гипофосфит натрия 10; хлористый аммоний 27; аммиак (25 %-ный) 160 мл/л; соляная кислота (плотность 1,19) 4 мл/л; pH 9,8. Скорость осаждения покрытия при 30 °C равна примерно 1,0 мкм/ч, а скорость при 80 °C ~ 10 мкм/ч.

Платиновые покрытия обычно наносят методом погружения изделий в ванну. Возможно нанесение платины на такие непроводящие материалы, как керамика, фарфор, кварц, стекло, пластмасса. Перед нанесением платиновой пленки поверхность изделия рекомендуется подвергать пескоструйной обработке и обезжириванию.

Для приготовления рабочего раствора необходимо 2 г платины растворить в смеси концентрированных кислот соляной и азотной (соответственно 35 и 5 мл) при нагревании. Раствор упаривается до 20 мл. Для нанесения платины к 5 мл раствора прибавляется 0,5 г гидроксиламингидрохлорида. Вместо последнего можно применять гидроксиламинсульфат или формалин. После нанесения платины поверхность изделия сушат и обжигают. Толстые покрытия получают многократным повторением процесса.

VI. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

19. Химическое оловянирование

Химический способ оловянирования осуществляется за счет ионного обмена или контактного вытеснения олова более электроотрицательным металлом, образующим с покрываемым соответствующую гальваническую пару. В первом случае процесс осуществляется погружением изделий в такой раствор соли олова, в котором потенциал покрываемого металла имеет более отрицательное значение по сравнению с потенциалом олова. При оловянировании меди и ее сплавов это достигается путем введения в раствор хлористого олова карбамида или цианидов щелочных металлов. Во втором случае в качестве отрицательного дополнительного электрода используется

цинк, который в контакте с покрываемым металлом образует гальванический элемент с разностью потенциалов, достаточной для выделения олова на поверхности изделий. Химический способ применяется главным образом для покрытия оловом мелких деталей, которые загружаются в корзины или сетчатые барабаны из неметаллических материалов (полиэтилен, винипласт полипропилен)

При использовании дополнительного электроотрицательного электрода вместе с деталями в корзины или барабаны помещают гранулы (пластинки) цинка. Алюминий и его сплавы, обладающие более электроотрицательным потенциалом, чем олово, во всех случаях покрываются без дополнительного контакта.

Недостатком химического способа оловянирования является малая скорость процесса, вследствие чего он используется лишь в тех случаях, когда необходима небольшая толщина покрытия (до 1 мкм) с целью облегчения пайки мягкими припоями при применении некоррозионно-активных флюсов: спиртово-канифольного и ФПП.

Подготовка поверхности деталей перед оловянированием осуществляется общепринятыми способами: обезжириванием в органических растворителях и щелочных растворах, травлением, активированием. Для химического оловянирования предложены растворы, содержащие хлористое олово, соляную, серную и борфтористоводородную кислоты, тиокарбамид, смачивающие вещества и др. Осаждение производится при температуре не ниже 50 °С. Однако при использовании цианистых соединений можно осуществить оловянирование меди и ее сплавов на холоду. В табл. 25 приведены примерные составы растворов для химического оловянирования и режим работ

Растворы 1—3 применяются для оловянирования меди и ее сплавов методом погружения; растворы 4 и 5 рекомендуются для покрытия оловом изделий из стали и других металлов с применением контакта из цинка; раствор 6 — для покрытия алюминия. При покрытии мелких деталей во вращающихся барабанах (например, в растворе 4) продолжительность процесса составляет 2—4 ч.

За рубежом запатентован метод получения оловянных покрытий погружением изделий из меди и ее сплавов в раствор, содержащий в 1 л воды 20 г хлористого олова, 75 г тиокарбамида, 50 мл концентрированной соляной кислоты, 16 г гипофосфита натрия и 1 г смачивающего вещества (например, октилфеноксиэтанол) при pH 1—2. Гипофосфит вводят в раствор для повышения его устойчивости по составу. Вместо соляной кислоты при наличии тиокарбамида могут быть использованы и другие кислоты: уксусная, лимонная, малооновая. Раствор может работать в широком (от комнатной до кипения) интервале температур.

Для оловянирования алюминиевых поршней применяют щелочной раствор, содержащий 45—70 г/л станната натрия или калия, нагретый до 50—75 °С, в нем обрабатывают изделия в течение 3—4 мин методом погружения. Перед оловянированием поршни обезжиривают в щелочном растворе, рекомендуемом для обработки алюминия и его сплавов в гальванотехнике, промывают холодной водой, погружают в 20 %-ный раствор азотной кислоты на 20—30 с и вновь промывают водой. Оловянирование алюминиевых поршней придает их поверхности хорошие смазывающие свойства на период их приработки.

Т а б л и ц а 25. Составы растворов и режим осаждения для химического оловянирования

Номер раствора	Температура, °C	Время осаждения, мин	Концентрация компонентов раствора, г/л						Сегнетова соль	Винная кислота
			Хлористое олово	Тиокарбамид	Станнат натрия	Цианистый натрий	Гидроксид натрия	Соляная кислота	Хлористый натрий	
1	25	1—2	4	—	—	50	5,6	—	—	—
2	50—100	5	8—20	80—90	—	—	—	6,5—7,5	70—80	—
3	60—70	15—30	5,5	50	—	—	—	—	—	—
4	80	—	20	—	—	—	—	—	—	—
5	95—100	5—10	3—4	—	—	—	—	—	—	—
6	50—60	2—3	—	+	30*	—	20	—	—	—

* Вместо станната натрия можно использовать хлористое олово. Для окисления двухвалентных ионов олова в четырехвалентные в раствор вводят небольшое количество уксуснокислого натрия и перекиси водорода.

Олово можно снимать с изделий без повреждения основного металла различными химическими способами. Для этой цели пригодны как щелочные, так и кислые растворы, содержащие окислители. Одни из эффективных щелочных растворов, получивший наиболее широкое применение для снятия олова со стали, содержит 120 г/л гидроксида натрия и 30 г/л нитроароматических соединений. Температура раствора 80 °C. Скорость растворения олова примерно 30 мкм/ч. Из нитроароматических соединений рекомендуют нитробензойную кислоту и ее соли, в присутствии которых растворение олова в щелочи значительно ускоряется.

Кислый раствор для удаления олова с меди и латуни содержит 75—100 г/л хлорного железа (кристаллогидрат), 135—160 г/л сернокислой меди (кристаллогидрат) и 175 г/л ледяной уксусной кислоты. Температура раствора 20—35 °C. Окислителями в этом растворе служат ионы трехвалентного железа и двухвалентной меди. Так как при растворении олова эти ионы восстанавливаются до ионов низкой валентности, то для их окисления в раствор периодически добавляют перекись водорода или персульфат калия.

20. Химическое хромирование

Химическое хромирование представляет интерес для промышленности,

потому что при электрохимическом методе хромирования трудно получить равномерный слой металла по всей поверхности изделия. Перед нанесением хрома поверхность изделия подвергается такой же подготовке, как и при покрытии электрохимическим способом. При химическом хромировании получается весьма пластичное покрытие светло-серого цвета, которое обладает хорошей адгезией. К недостаткам относится отсутствие блеска покрытия, который может быть получен после полирования на матерчатых кругах.

В литературе приводятся следующие составы для химического хромирования (г): фторид хрома 17; хлорид хрома 1,2; лимоннокислый натрий 8,5; гипофосфит натрия 8,5; вода 1 л; pH 8—11; температура 85—90 °C. Этот раствор применяется для хромирования деталей из меди и ее сплавов. Для хромирования стальных деталей к этому раствору добавляется ледяная уксусная кислота в количестве 14 мл и 20 %-ный раствор гидроксида натрия в таком же количестве. Скорость покрытия в обеих ваннах равна 1—2,5 мкм/ч.

Указывается на возможность увеличения скорости покрытия введением в раствор щавелевой кислоты или ее солей. В этом случае состав раствора следующий (г/л): фторид хрома 16; хлорид хрома 1; уксуснокислый натрий 10; гипофосфит натрия 10; щавелевокислый натрий 4,5; pH 4—6; температура 75—90 °C.

Ванны химического хромирования изготавливаются из керамики и стекла. В начале процесса химического хромирования в ванну необходимо ввести катализаторы, например, алюминий, который должен находиться в контакте с покрываемыми изделиями. После того как хромирование уже началось, присутствие катализаторов необязательно. Для химического хромирования в указанных выше ваннах растворы приготавливают следующим образом: последовательно растворяют фтористый хром, хлористый хром, лимоннокислый натрий (или уксуснокислый натрий) и в заключение гипофосфит натрия, затем добавляется вода до требуемого объема. В случае приготовления раствора для хромирования стальных деталей уксусная кислота и гидроксид натрия вводятся последними. При работе с фтористым хромом следует соблюдать осторожность вследствие его токсичности.

Приготовленная ванна может работать в течение восьми часов непрерывно при периодическом корректировании ее следующими компонентами: гипофосфитом в количестве 2,8 г каждый час на 1 л раствора и уксусной кислоты и щелочи по 2,5 мл в час на 1 л. При контроле состава раствора ванна может работать в течение нескольких суток. Для улучшения работы необходима непрерывная или периодическая фильтрация раствора. Во время химического хромирования происходит выделение водорода, что служит визуальным признаком протекания процесса. Более качественные покрытия получаются на цветных металлах. Если детали из стали и цветных металлов подвергаются совместному хромированию, то хром, в основном, осаждается на цветных металлах, а железо покрывается лишь тонким слоем. Процесс заканчивается обычно за 20—30 мин и прекращается, когда вся поверхность хромируемой детали покрывается хромом. Покрытие имеет мелкокристаллическую структуру.

Нанесение контактного хрома на никель или никелированные образцы производится в растворе следующего состава (г/л): фторид хрома 5—10; хлорид хрома 5—10; пирогенный оксид хрома 50—75;

лимоннокислый натрий 20—30; рН 7,5—9; при температуре 97 100 °С.

Были проведены коррозионные испытания многослойных покрытий в пищевых средах. Коррозионные испытания показали одинаковую стойкость образцов, покрытых двухслойным покрытием электрохимическим никелем (20 25 мкм) с последующим электрохимическим хромом (0,4—0,5 мкм) и таких же образцов, покрытых электрохимическим никелем (20 25 мкм) и химическим хромом (0,1 мкм). Описанный способ хромирования рекомендуется вместо электрохимического способа хромирования для покрытия мелких деталей и деталей сложного профиля по предварительно нанесенному слою никеля.

Известен также раствор (г/л) уксуснокислый хром 30; уксуснокислый никель 1, гликолевокислый натрий 40; уксуснокислый натрий 20; лимоннокислый натрий 40; гипофосфит натрия 10 20; ледяная уксусная кислота 14 мл/л; гидроксид натрия 14 мл/л; при рН 4—6; температура 99 °С. Скорость осаждения покрытия в этих ваннах 2,5 мкм/ч. Если ежедневно добавлять в нее по 2,8 г/л гипофосфита и по 2,5 мл/л уксусной кислоты и щелочи, ванна может работать непрерывно в течение 8 ч. А если раствор фильтровать через каждые 4 ч работы и добавлять половину всех компонентов, ванна может работать несколько суток.

Указывается, что скорость осаждения хромовых покрытий можно повысить введением в раствор щавелевой кислоты или ее солей. Считается, что ион хрома образует с щавелевой кислотой комплексный ион, который восстанавливается гипофосфитом до металла. Раствор содержит (г/л) фтористый хром 16, хлористый хром 1, уксуснокислый натрий 10; гипофосфит натрия 10; щавелевокислый натрий 4,5; рН 4,6; температура 75—90 °С. Скорость осаждения достигает 7,5 мкм/ч. Покрытия серого цвета, плотные, беспористые, сцепление удовлетворительное, не отслаиваются при изгибе. После полирования на матерчатых кругах или обработки в барабане с опилками поверхность становится блестящей.

21. Химическое кадмирование, железнение и свинцевание

Из-за высокой стоимости кадмия эти покрытия применяются значительно реже, чем цинковые покрытия. Однако в некоторых случаях (защита изделий, работающих в морских условиях, герметичность резьбовых соединений) возникает необходимость в нанесении кадмиевых покрытий.

Контактное нанесение кадмия может быть осуществлено в растворе следующего состава (г/л) окись кадмия 20—25; цианистый натрий 80—85; гидроксид натрия 60 70. В качестве контакта используется алюминий. Скорость покрытия 0,5 мкм/ч. Другой раствор содержит следующие компоненты (г/л) хлористый кадмий 50; этилендиамин 100; рН 6—9; контакт магний; температура 65 °С; скорость покрытия 4 мкм/ч. Покрытия, полученные из рекомендуемых растворов, получают плотными и обладают хорошей адгезией. Эти составы могут быть рекомендованы для покрытий изделий из стали и меди.

С. А. Вишенков [1] рекомендует кадмиевое покрытие из следующего раствора (моль/л) хлорид кадмия 0,065; трилон Б 0,195; тартрат калия-натрия 0,56; сульфат аммония 0,004; гидроксид натрия 6,4, гипофосфит натрия 0,228 при рН ≈ 10, температуре

105—110 °С. В этом растворе подвергали кадмированию образцы из стали 20 при плотности загрузки 2 дм²/л. Максимальная скорость осаждения кадмия наблюдалась при концентрациях хлорида кадмия 0,065 моль/л и трилона Б 0,191—0,221 моль/л. Изменение концентрации соли кадмия и трилона Б мало сказывается на скорости процесса. Увеличение концентрации тартрата калия-натрия до 0,56 моль/л повышает скорость осаждения кадмия (рис 31).

Осаждение кадмия наблюдается только в интервале концентраций гидроксида натрия 2,5—7,0 моль/л. При концентрациях гидро-

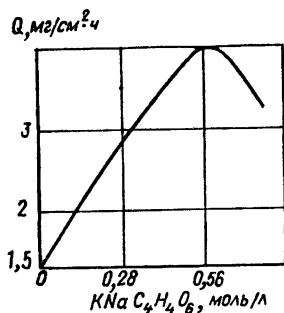


Рис 31 Зависимость скорости осаждения кадмия от концентрации тартрата калия-натрия

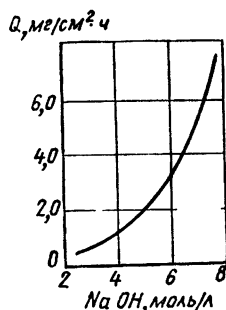


Рис. 32. Зависимость скорости осаждения кадмия от концентрации гидроксида натрия

ксида натрия более 7,0 моль/л покрытие получается некачественным (рис. 32). При концентрации сульфата аммония 0,006 моль/л и содержании гипофосфита 0,342 моль/л наблюдается максимальная скорость осаждения покрытия. Превышение концентрации гипофосфита замедляет процесс осаждения (рис. 33).

Повышение температуры процесса от 105 до 110 °С почти удваивает среднее значение скорости восстановления кадмия. Химическое восстановление кадмия пока что позволяет осаждать лишь тонкие слои.

Химическое железнение пока еще не нашло достаточно широкого применения в промышленности. Для железнения могут быть использованы растворы, аналогичные растворам химического никелирования и кобальтирования. Основными компонентами являются водорастворимая соль железа, комплексообразователи (сегнетова соль, щавелевая, лимоннокислая кислота или их соли) и восстановитель (гипофосфит натрия). Процесс проводится в щелочной среде (рН 8—10) при температуре 50—75 °С. Для этой цели может быть использован раствор следующего состава (г/л): водорастворимая соль железа (хлорид или сульфат) 30; гипофосфит

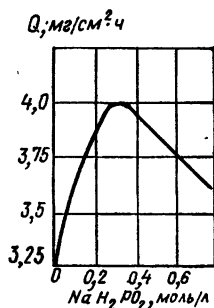


Рис 33. Зависимость скорости осаждения кадмия от концентрации гипофосфита натрия

натрия 10; буферная добавка и комплексообразователь (соль шавелевой или лимонной кислоты, сегнетова соль) 25—10.

Для контактного нанесения свинца предлагается следующий раствор (г/л): фторборат свинца 180—200; борфтористоводородная кислота 40—45; клей столярный 1—2; температура 15—25 °С, скорость покрытия 5 мкм/ч. Покрытия получаются плотными, светлыми и мелкопористыми.

Известен химический способ нанесения свинца в органическом растворителе следующего состава (г/л): нитрат свинца 35; тиомочевина 35; диметилтионил 175 мл; температура 45 °С. Покрытия осаждаются гладкие и с хорошей адгезией.

VII. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Для проведения процесса химического восстановления металлов весьма существенным является подбор материала ванны. Материал должен отвечать следующим требованиям: быть химически стойким к растворам с кислотностью в пределах pH 3—11 и выдерживать температуру до 100 °С без изменения физико-химических и механических свойств.

Следовательно, цветные и черные металлы и даже коррозионно-стойкая сталь не могут быть использованы в качестве материалов для ванн из-за осаждения химического покрытия на металлических поверхностях. Применение свинца также нежелательно, так как ионы свинца оказывают отрицательное влияние на процесс. Поэтому наиболее приемлемыми материалами являются фарфор, эмали, стекло, полиэтилен.

При небольших размерах деталей и малом их количестве применяют химические стеклянные колбы, эмалированные бачки, полиэтиленовые ведра, устанавливаемые в водяные бани. При объеме раствора более 20 л (до 150 л) используют фарфоровые бачки или эмалированные чугунные котлы. Для очень больших объемов (около 1000 л раствора) используют металлические ванны, футерованные различными способами: мастиками на основе резинового клея № 88 или эпоксидной смолы или хлорвиниловыми эмалями ХВЭ-16 или ХВЭ-22.

Перед нанесением мастик поверхность ванны обрабатывают гидроабразивным способом и обезжиривают, после чего на нее наносят кистью или из пульверизатора пять-шесть слоев мастики. Сушка каждого слоя мастики осуществляется за 10—15 мин при комнатной температуре и окончательная сушка всех слоев — в течение 24 ч.

Мастика на основе резинового клея № 88 готовится следующим образом: на 1 часть клея берут 1 часть окиси хрома (по массе), смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке или перетирают в шаровой мельнице. Непосредственно перед нанесением мастику разбавляют растворителем, состоящим из 2 частей бензина и 1 части этил- или бутилацетата. Вязкость полученного раствора должна быть 18—20 с по воронке ВЗ—4.

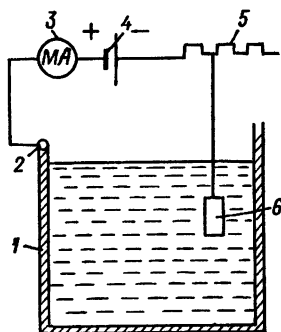
Мастика на основе эпоксидной смолы наносится на подготовленную поверхность ванны в два-три слоя, при сушке каждого слоя 24 ч. Состав мастики в частях по массе: смола ЭД-6 — 25, дибутилфталат 10; полиэтиленполиамин 3. Некоторые исследователи

рекомендуют фосфатировать поверхность ванны из углеродистой стали перед нанесением мастики. Ванны из алюминиевого сплава или коррозионно-стойкой стали только обезжиривают перед нанесением мастики. После нанесения мастики ванна может работать в течение 200 ч.

Для изоляции поверхности металлических ванн применяют также полиэтиленовые мешки, сваренные из полиэтиленовой пленки по форме ванны, или полиэтиленовую пленку, полученную порошковым напылением. Но все перечисленные способы не могут обеспечить ваннам длительную работу.

Рис. 34. Принципиальная схема анодной защиты металлической ванны:

1 — ванна из коррозионно-стойкой стали X18H9T; 2 — клемма для присоединения ванны к источнику тока; 3 — миллиамперметр; 4 — источник тока; 5 — реостат; 6 — пластина из коррозионно-стойкой стали X18H9T



Более надежным способом защиты поверхности металлической ванны является постоянная или периодическая ее пассивация. Периодическая пассивация осуществляется путем обработки поверхности ванны концентрированной азотной кислотой. Постоянная пассивация ее поверхности заключается в следующем: к положительному полюсу источника тока присоединяют корпус ванны, а к отрицательному — пластину из коррозионно-стойкой стали, погруженную в раствор.

В качестве источника тока применяют аккумулятор или батарею аккумуляторов или же используют питание от сети переменного тока через выпрямитель. Анодная плотность тока — $0,004 \text{ А/дм}^2$, катодная плотность тока не должна превышать $25\text{--}30 \text{ А/дм}^2$.

Поверхность катода (пластины из коррозионно-стойкой стали) рассчитывают исходя из заданной катодной плотности тока или силы тока, подаваемого на ванну из коррозионно-стойкой стали марки X18H9T. Наложением на металлическую конструкцию слабого анодного тока можно длительное время поддерживать металл в пассивном состоянии, тормозя воздействие на него агрессивной среды. Принципиальная схема анодной защиты металлической ванны приведена на рис. 34.

Установки для процессов химического осаждения металлов чаще всего располагают в гальванических цехах, что позволяет использовать имеющееся там оборудование для обезжиривания, изоляции, травления, промывки, сушки и термообработки деталей. Химическое осаждение металлов осуществляется в непроточных или проточных растворах. В некоторых случаях раствор выливают и заменяют свежим после обработки в нем одной-двух партий деталей, в других — раствор фильтруют, корректируют и используют многократно.

Установка для одnorазового покрытия деталей в непроточном растворе представляет собой сварную железную или фарфоровую ванну, помещенную в емкость большего размера — термостат. Пространство между стенками обеих ванн заполняют водой или маслом, которые нагревают электронагревательными приборами или острым паром. В ванне устанавливают контактный термометр с терморегулятором для поддержания необходимой температуры рабочего раствора.

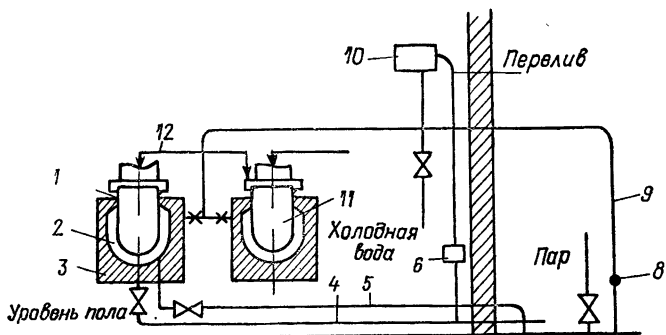


Рис. 35. Принципиальная схема установки для химического никелирования деталей в корректируемом непроточном щелочном растворе 1 — ванна для никелирования; 2 — обогревающая рубашка, 3 — термоизоляция; 4 — линия пеховой канализации; 5 — трубопровод для охлаждения воды (обратная линия), 6 — бачок для слива воды; 7 — бак для подогрева воды; 8 — термометр; 9 — трубопровод с термоизоляцией для горячей воды (прямая линия); 10 — расширительный бачок, 11 — ванна для корректирования, 12 — фильтр

При использовании в качестве ванн фарфоровых котлов, футерованных кобальтовой эмалью, необходимо соблюдать особую осторожность, чтобы при срыве детали с подвески фарфоровая ванна не была повреждена.

Рассмотрим несколько аппаратурных схем на примере химического никелирования. На рис 35 показана принципиальная схема установки для химического никелирования деталей в корректируемом непроточном щелочном растворе, подогрев которого осуществляют с помощью циркулирующей по специальной системе воды, подогреваемой в особом баке со змеевиком. Установка состоит из двух 100-литровых ванн 1 и 11, представляющих собой железные баки, футерованные кобальтовой эмалью Э-1. Одна ванна предназначена для химического никелирования, другая — для фильтрования и корректирования отработанного раствора. Баки обогреваются циркулирующей по замкнутому контуру водой, нагретой паровым змеевиком до 98 °С. Подогреватель 7 расположен ниже уровня пола для обеспечения непрерывности циркуляции за счет разности плотностей горячей и охлажденной воды, чтобы не использовать насос. Трубопровод горя-

чей воды 9 и подогреватель имеют теплоизоляцию. Фильтруют и корректируют раствор один раз в сутки в начале рабочего дня. Корректировочные растворы содержат (г/л): первый — хлористого никеля 150; хлористого аммония 50; лимоннокислого натрия 45; второй — гипофосфита натрия 400—500. Количество корректировочных растворов устанавливается анализом или расчетным путем и вводится при перемешивании в ванну с охлажденным отфильтрованным раствором перед завешиванием деталей; рН 8—9 поддерживают добавлением 25 %-ного раствора аммиака. Средняя плотность загрузки ванны деталями — 40 дм². Детали завешивают на стальной проволоке или в корзине из стеклоткани.

Принципиальная схема установки для химического никелирования в щелочном корректируемом проточном растворе показана на рис. 36. Горячий раствор из ванны никелирования 1 непрерывно перекачивается поршневым насосом 5, проходит через змеевиковый холодильник 4 и фильтр 7 после чего по трубопроводу 8 возвращается в ванну. В ванну необходимыми порциями из корректировочных баков 9 и 10 подается самотеком растворы хлористого никеля, гипофосфита натрия и аммиака. Растворы поступают в смесительный бак 11, а из него в ванну никелирования. Трубопровод 8 соединен с емкостью, наполненной раствором для никелирования. Когда отработанный и отфильтрованный раствор изменяет

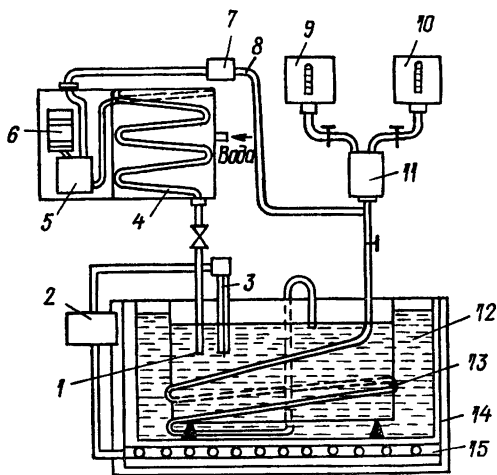


Рис. 36. Принципиальная схема установки для химического никелирования деталей в корректируемом проточном щелочном растворе:

1 — ванна для никелирования; 2 — термометр; 3 — контактный термометр; 4 — змеевик; 5 — насос; 6 — электродвигатель; 7 — фильтр; 8 — трубопровод; 9 — корректировочный бак с концентрированным раствором хлористого никеля и гипофосфита натрия; 10 — корректировочный бак с 25 %-ным раствором аммиака; 11 — смесительный бак; 12 — водяная или масляная рубашка; 13 — змеевик; 14 — ванна-термостат; 15 — электронагревательный элемент

окраску (становится зеленым, что не соответствует требуемой кислотности), в ванну добавляется раствор аммиака.

Принципиальная схема автоматизированной установки для химического никелирования деталей в проточном регенерируемом кислотном растворе показана на рис. 37. Раствор, нагретый до 88°C , поступает из ванны 1 в теплообменник 2, где охлаждается водой до 55°C и затем перекачивается насосом 3 в смесительный бак 8 через фильтр 7. С помощью датчика 4 автоматического электронного рН-метра 5 и исполнительного механизма открывается кран корректировочного бачка 6 с раствором гидроксида натрия для доведения до заданного значения рН раствора. В бак 8 из бачков 9, 10 и 11 при помощи автомата программного корректирования 12 поступают определенные порции концентрированных растворов солей никеля, гипофосфита и буферной добавки. Температура раствора поддерживается автоматическим терморегулятором 13 с электронагревателями, которые подогревают масляную рубашку реактора. Датчиком является контактный ртутный термометр 14. Включение электронагревателей осуществляется магнитным пускателем через промежуточное реле. Отфильтрованный и откорректированный раствор проходит через теплообменник 15, где подогревается до $88-90^{\circ}\text{C}$, после чего поступает в ванну — фарфоровый котел с тубусами. Теплообменник 2 состоит из двух концентрически расположенных сосудов. Наружный сосуд соединен с ванной и насосом, по внутреннему сосуду протекает водопроводная вода.

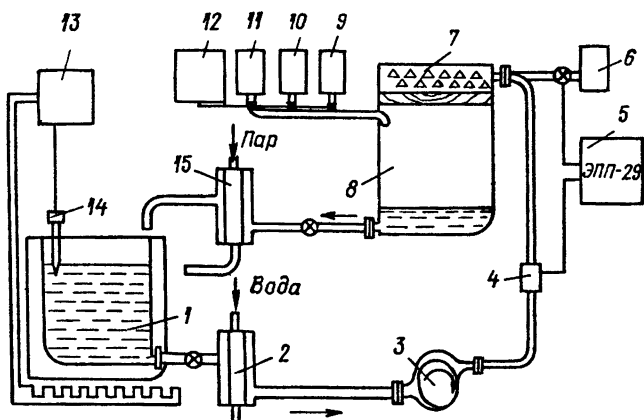


Рис. 37. Принципиальная схема автоматизированной установки для химического никелирования деталей в проточном регенерируемом кислотном растворе:

1 — ванна никелирования; 2 — теплообменник для охлаждения отработанного раствора; 3 — насос; 4 — датчик ДКИ-1; 5 — электронный рН-метр; 6 — корректировочный бачок с раствором гидроксида натрия; 7 — фильтр; 8 — смесительный бак; 9, 10, 11 — бачки с концентрированными растворами хлористого никеля, гипофосфита натрия и яблочной кислоты; 12 — автомат программного корректирования; 13 — автоматический терморегулятор; 14 — контактный термометр; 15 — теплообменник для нагрева регенерированного раствора

химического никелирования, насоса 3 для перекачивания приготовленного и отфильтрованного через фильтр 2 раствора в напорный бак 1, нагревателей 7 для подогрева раствора, ванны 6 емкостью 100 л для химического никелирования и бачков с корректировочными растворами 5. Оработанный раствор непрерывно стекает в бак 4 для приготовления и корректирования раствора. Установка включает также пароводоподогреватель 8 и емкость для конденсата 9.

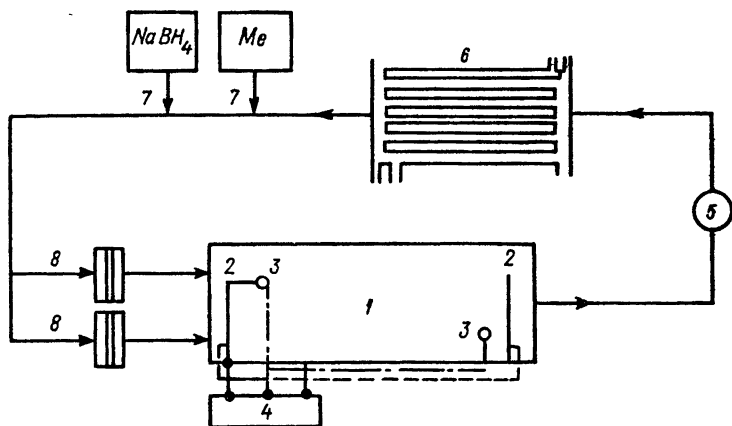


Рис. 39. Принципиальная схема для получения Ni—В-покрытий в стандартных растворах:

1 — ванна никелирования; 2 — катоды; 3 — электроды сравнения; 4 — регулирующее устройство; 5 — насос; 6 — теплообменник; 7 — реакгентные бачки; 8 — фильтры

Установка имеет пульт управления и работает по автоматическому циклу. Что касается материалов, из которых сделаны отдельные узлы установки, то нагреватель 7 состоит из трубчатой греющей камеры и эмалированных съемных греющих труб. Отдельные части нагревателя, соприкасающиеся с раствором, имеют лакокрасочное покрытие, состоящее из двух слоев клея БФ-2, пигментированного окисью хрома, и двух слоев эпоксидно-фенольного лака. Точно так же защищены насос, приборы КИП и другие части. Аппаратура, которая соприкасается с ненагретым раствором, выполнена из винипласта, стали, футерованной полиэтиленом, коррозионно-стойкой стали без покрытий. Трубопроводы для нагретого раствора — полиэтиленовые, вентили футерованы полиэтиленом. Вода для обогрева труб нагревателя может дополнительно подогреваться паром, подаваемым в межтрубное пространство греющей камеры.

Техническая характеристика: общий объем раствора — 600 л; скорость циркуляции раствора — 400 г/л; температура раствора — 90—92 °С; емкость ванны — 100 л; поверхность никелируемых изделий — 200 дм²; скорость никелирования — 15—20 мкм/ч; производительность по массе осаждаемого покрытия — 0,4 кг/ч; габаритные размеры — 4,5×1,5×5,5 м.

Промышленная установка, предназначенная для получения покрытия $\text{Ni} - \text{B}$ в стандартных растворах, приведена на рис. 39. Ванна 1 объемом 700 л, изготовленная из коррозионно-стойкой стали, включена в цепь постоянного тока в качестве анода, чтобы предотвратить восстановление ионов металла на ее стенках. Пластины 2, служащие катодами, находятся у торцовых сторон ванны.

Специальная схема включает электроды сравнения 3, изготовленные в виде тонких никелевых стержней, и регулирующее устройство 4, поддерживая на ванне постоянное значение ($\sim 0,6 \text{ В}$) «защитного потенциала». Катоды и электроды должны иметь по возможности малую поверхность для предупреждения выпадения осадка. Система циркуляции и регенерации раствора включает в себя центробежный насос 5, теплообменник 6 для поддержания необходимой температуры, бачки 7 для пополнения раствора реагентами и фильтры 8, через которые откорректированный раствор вводится вновь в ванну. По аналогичной схеме работают установки барабанного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишенков С. А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
2. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 208 с.
3. Ильин В. А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение, 1977. 80 с.
4. Кудрявцев Н. Т. Электрические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.
5. Никандрова Л. И. Химические способы получения металлических покрытий. Л.: Машиностроение, 1971. 104 с.
6. Розовский Г. И., Вяшкалис А. И. Химическое меднение. Вильнюс, РИНТИП, 1966. 60 с.
7. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования/Под ред. К. М. Горбуновой М.: Наука, 1974. 220 с.
8. Шалкаускас М., Вяшкалис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1972. 168 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
I. Химическое никелирование	4
1. Краткие сведения об области применения и условиях образования Ni — Р-покрытий	—
2. Структура и физико-химические свойства Ni — Р-покрытий	9
3. Технологические процессы осаждения Ni — Р-покрытий	21
4. Химическое никелирование металлов	28
5. Химическое никелирование неметаллических материалов (пластмасс и неорганических диэлектриков)	34
6. Регенерация и корректирование растворов химического никелирования, содержащих гипофосфит	44
7. Краткие сведения об условиях образования, структуре и физико-химических свойствах Ni — В-покрытий	46
II. Химическое кобальтирование	53
8. Краткие сведения об области применения, об условиях образования, структуре и свойствах Со — Р-покрытий	—
9. Условия образования, структура и свойства Со — В-покрытий	61
III. Осаждение никель-фосфорных и кобальт-фосфорных покрытий, легированных другими металлами	63
10. Ni — Со — Р-покрытия	—
11. Покрытия Ni — Cu — Р, Ni — Fe — Р, Ni — Re — Р, Ni — Со — Re — Р, Ni — W — Р, Со — W — Р и Ni — Со — W — Р	68
12. Покрытия Со — Zn — Р, Со — Fe — Р, Со — Re — Р, Со — Cu — Р, Со — Мо — Р, Со — Мп — Р	70
IV. Химическое меднение	73
13. Свойства покрытия и условия образования	—
14. Составы растворов химического меднения	75
15. Приготовление и корректирование растворов химического меднения	79
V. Химическое осаждение драгоценных металлов	81
16. Химическое серебрение	—
17. Химическое золочение	85
18. Химическое палладирование и платинирование	86
VI. Химическое осаждение других металлов	88
19. Химическое оловянирование	—
20. Химическое хромирование	90
21. Химическое кадмирование, железнение и свинцевание	92
VII. Оборудование для процессов химического осаждения металлических покрытий	94
Список литературы	102

Ксения Михайловна Вансовская

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ,
НАНЕСЕННЫЕ
ХИМИЧЕСКИМ
СПОСОБОМ**

(Б-чка гальванотехника, вып. 7)

Редактор Е. М. Миронченкова
Художественный редактор С. С. Венедиктов
Технический редактор Т. М. Жилич
Корректор И. Г. Иванова
Обложка художника В. Э. Нефедовича

ИБ № 3711

Сдано на фотонабор 28.02.85. Подписано в печать 19 08 85 М-22019. Формат 84×108¹/₃₂.
Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая Усл. печ. л. 5,46.
Усл. кр.-отт. 5,88. Уч.-изд. л. 7,02. Тираж 19 000 экз Заказ 513. Цена 40 коп.

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

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

БИБЛИОТЕЧКА



ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

К.М. ВАНСОВСКАЯ

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ,
НАНЕСЕННЫЕ
ХИМИЧЕСКИМ
СПОСОБОМ**

40 коп.

**Библиотечка гальванотехника
(седьмое издание)**

Перечень выпусков

Выпуск 1

С. Я. Грилихес. Обезжиривание, травление и полирование металлов

Выпуск 2

В. А. Ильин. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание

Выпуск 3

А. М. Левинзон. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа

Выпуск 4

Л. Я. Богорад. Хромирование

Выпуск 5

П. М. Вячеславов. Электрометическое осаждение сплавов

Выпуск 6

Г. К. Буркат. Серебрение золочение, палладирование и родирование

Выпуск 7

К. М. Вансовская. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом

Выпуск 8

С. Я. Грилихес. Оксидные и фосфатные покрытия металлов

Выпуск 9

В. А. Ильин. Технология изготовления печатных плат

Выпуск 10

К. М. Вансовская, Г. А. Волянюк. Промышленная гальванопластика

Выпуск 11

П. М. Вячеславов, Н. М. Шмелева. Контроль электролитов и покрытий

