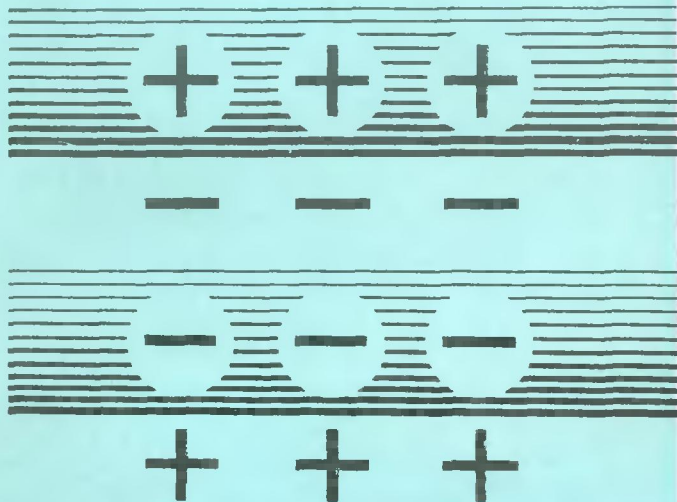




БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА



А.М.ЯМПОЛЬСКИЙ

# МЕДНЕНИЕ И НИКЕЛИРОВАНИЕ



**БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА**

**ВЫПУСК 3**

**А. М. ЯМПОЛЬСКИЙ**

# **МЕДНЕНИЕ И НИКЕЛИРОВАНИЕ**

**ИЗДАНИЕ 4-е, ДОПОЛНЕННОЕ  
И ПЕРЕРАБОТАННОЕ**

**ПОД РЕДАКЦИЕЙ Д-РА ТЕХН. НАУК  
ПРОФ. П. М. ВЯЧЕСЛАВОВА**



**Ленинград  
„Машиностроение“  
Ленинградское отделение  
1977**



6П4.52

Я57

УДК 669.248 + 669.38

Ямпольский А. М.

Я57 Меднение и никелирование. Изд. 4-е, доп. и перераб. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977 г.

112 с. с ил. (б-чка гальванотехника)

В брошюре изложена технология гальванического меднения, никелирования, а также осаждения железа и кобальта. Указаны составы электролитов и растворов, режимы осаждения, а также технологические особенности отдельных процессов.

В четвертое издание (3-е изд. в 1971 г.) включены способы получения зеркально-блестящих покрытий с введением выравнивающих добавок, рассмотрены улучшенные и ускоренные методы осаждения, а также комбинированные многослойные покрытия.

Брошюра рассчитана на квалифицированных рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов. Она может быть также использована инженерно-техническими работниками гальванических цехов.

Я  $\frac{31104-120}{038(01)-77}$  120—77

6П4.52

ИБ № 554

Анатолий Михайлович Ямпольский

# **МЕДНЕНИЕ И НИКЕЛИРОВАНИЕ**

(Библиотечка гальванотехника, выпуск 3)

Редактор издательства Р. Н. Михеева  
Технический редактор В. Ф. Костина  
Обложка художника Н. И. Абрамова  
Корректор Л. А. Курдюкова

Сдано в набор 3/II 1977 г. Подписано к печати 20/V 1977 г. М-12348  
Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бум. тип. № 1. Прив. печ. л. 5,88 Уч.-изд. л. 6,2  
Зак. № 2. Тираж 23 000 экз. Цена 24 коп.

Ленинградское отделение издательства «Машиностроение»  
191065, Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли  
193144, Ленинград, С-144, ул. Монсеенко, 10

Я  $\frac{31104-120}{038(01)-77}$  120—77

## Предисловие

Меднение и никелирование широко применяют во всех отраслях машиностроения как самостоятельные покрытия, так и в виде последовательного осаждения меди и никеля с получением твердых многослойных и беспористых покрытий.

Как самостоятельное покрытие медь применяется в гальванопластике для электрохимического формования деталей сложного профиля, для местной защиты стальных деталей от цементации, для изготовления плат в радиоэлектронной промышленности.

В связи с тем, что никель по своим физико-химическим свойствам входит в группу, объединяющую железо, никель и кобальт, в брошюре кроме технологии никелирования приведена технология гальванического осаждения железа и кобальта, которые также нашли применение в современной гальванотехнике.

За время, истекшее после третьего издания «Библиотечки гальванотехника» (1971 г.), развилась технология получения блестящих и гладких покрытий непосредственно из ванн меднения и никелирования. Широко стали применять осаждение никеля в два и три слоя с введением в состав покрытий специальных добавок, повышающих коррозионную и механическую стойкость никеля.

Для каждого вида покрытий указаны технологические особенности процессов, возможные неполадки и способы их устранения с учетом опыта передовых предприятий и рекомендаций институтов и поэтому могут быть предложены для промышленного использования.

Особое внимание уделено описанию технологии меднения и никелирования цветных металлов, например алюминия, титана, сплавов магния, нержавеющей и кислотоустойчивых сплавов на основе железа и прочих металлов и материалов, применяющихся в современном машиностроении.

# МЕДНЕНИЕ

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАЗНАЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гальванически осажденная медь характеризуется кристаллической структурой и пористостью, причем медь, осажденная из цианистых электролитов, более мелкокристаллична и менее пориста, чем при осаждении ее из кислых и особенно из серноокислых электролитов. Твердость медных покрытий также зависит от характера электролита. Так, медь, полученная из цианистых электролитов, имеет твердость 150—250 кгс/мм<sup>2</sup>, а при получении из кислых — 80—100 кгс/мм<sup>2</sup>, что, видимо, связано с условиями ее кристаллизации.

После отжига пластичность электролитически осажденной меди существенно улучшается. Гальваническое осаждение меди было открыто в 1838 г. русским академиком Б. С. Якоби и с того времени широко применяется во всех отраслях промышленности.

Атомная масса меди 63,57. В химических соединениях и в электролитах для ее осаждения медь одновалентна или двухвалентна. Так, например, в цианистом медном электролите соединение  $\text{NaCu}(\text{CN})_2$  содержит одновалентную медь, а  $\text{CuSO}_4$  в серноокислом электролите имеет в своем составе двухвалентную медь. Соответственно и электрохимический эквивалент меди равен 2,372 и 1,186 г/(А·ч).

Стандартный потенциал меди +0,34 В. Гальванически осажденная медь имеет красивый розовый цвет, но в атмосферных условиях легко реагирует с влагой и углекислотой воздуха, с сернистыми промышленными газами, покрывается окислами и темнеет. Медь интенсивно растворяется в азотной, медленнее в хромовой кислоте, значительно слабее в серной и почти не реагирует с соляной кислотой. Из органических кислот на медь не действует уксусная, а из щелочей ее легко растворяет аммиак.

В атмосферных условиях и в ряде агрессивных сред медь образует с железом гальваническую пару. В ней медь как металл, более электроположительный, чем железо, является катодом и, следовательно, при наличии пор вызывает электрохимическую коррозию железа.

Медь — пластичный и легко полирующийся металл

с удельной плотностью 8,9 и температурой плавления 1084° С. Медь обладает теплопроводностью и электропроводностью в 6—7 раз большими, чем железо и в 1,5 раза большими, чем алюминий. В гальванотехнике все три указанных металла применяют при изготовлении шин, подвесок, катодных и анодных штанг, и приведенные свойства меди всегда следует учитывать при выборе металла для них.

Благодаря своей пластичности и свойству легко полироваться медь широко применяется в многослойных защитно-декоративных покрытиях типа медь—никель—хром в качестве промежуточной прослойки. Такие многослойные покрытия гораздо менее пористы, чем однослойные, и, следовательно, более устойчивы в условиях атмосферной коррозии, а применение подслоя меди в них существенно снижает удельный расход более дорогого и дефицитного никеля. Наименьшая толщина медных однослойных покрытий определяется в соответствии с ГОСТ 9791—68, общемашиностроительными руководящими материалами ОМТРМ 7382.001—67 и со вторым изданием нормами госкомитета НО 1863—64.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СУЩЕСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ТЕОРИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Для электроосаждения меди в настоящее время разработано большое количество электролитов. Все они по своему составу и особенностям осаждения делятся на две основные группы: щелочные и кислые.

Группу щелочных электролитов возглавляют цианистые электролиты, являющиеся непревзойденными по качеству получаемых покрытий. Остальные щелочные электролиты: железистосинеродистые, пирофосфатные и другие являются лишь неравноценными заменителями цианистых и пока не могут их вытеснить. Старейшим и наиболее широко применяемым к и с л ы м э л е к т р о л и т о м является серноокислый. Кроме него разработаны борфтористоводородный, кремнефтористоводородный и сульфаминовый электролиты меднения, но они имеют ограниченное применение и, видимо, не смогут заменить серноокислый. Сравнивая два основных электролита: цианистый и серноокислый — необходимо отметить следующие их различия.

1. Осаждение меди в цианистых электролитах происходит из комплексных медноцианистых солей калия или натрия, а в серноокислом электролите из простой соли серноокислой меди.

2. Комплексная медноцианистая соль диссоциирует с образованием катионов натрия или калия, а в качестве аниона образуется медноцианистый комплекс. Поэтому в цианистом электролите концентрация свободных ионов меди настолько мала, что практически не учитывается. Это позволяет завешивать стальные детали в ванну без тока, не опасаясь выпадения контактной меди на поверхности деталей. В серноокислом электролите диссоциация серноокислой меди происходит с образованием катионов меди, причем степень диссоциации весьма высока. Поэтому непосредственное меднение стальных деталей в серноокислом электролите невозможно вследствие выпадения рыхлого осадка контактной меди, не имеющего прочной связи со сталью.

3. В цианистом электролите медь одновалентна и ее электрохимический эквивалент равен  $2,372 \text{ г/(А·ч)}$ , а в кислом — двухвалентна и ее электрохимический эквивалент равен  $1,186 \text{ г/(А·ч)}$ . Следовательно, теоретически при равных значениях плотности тока скорость осаждения меди в цианистом электролите вдвое больше, чем в кислом.

4. При осаждении из комплексных цианистых солей покрытия имеют более мелкокристаллическую структуру, чем при получении из серноокислого электролита.

5. Рассеивающая способность цианистых электролитов намного выше, чем кислых. Следовательно, меднить поверхности сложного профиля в цианистом электролите гораздо проще и покрытие получается более равномерным, чем при покрытии в кислом.

6. При длительной эксплуатации цианистые электролиты требуют частой корректировки, особенно по содержанию свободного цианистого натрия. Серноокислый электролит, состоящий лишь из серноокислой меди и серной кислоты, весьма устойчив в эксплуатации и позволяет широкие колебания концентрации компонентов.

7. Катодный выход по току в медных цианистых электролитах составляет обычно около 60%; у серноокислого электролита эта величина близка к 100%.

8. Обычно применяемые цианистые электролиты ограничены низкими плотностями тока, лежащими в пределах

$0,5—1,0 \text{ А/дм}^2$ , причем катодный выход по току в них низок и не превышает 60—70%. Серноокислый электролит при перемешивании позволяет применять плотности тока до  $6—7 \text{ А/дм}^2$ , а при движении деталей и выше с выходом по току близким к 100%: например, при непрерывном меднении стальной проволоки плотности тока доходят до  $100 \text{ А/дм}^2$ .

9. Стоимость химикатов для составления цианистого электролита намного выше, чем для серноокислого.

10. Цианистая медь и цианистый натрий, входящие в состав цианистого электролита, весьма ядовиты, поэтому цианистые электролиты считаются профессионально вредными и требуют применения бортовой вентиляции и строгого соблюдения правил эксплуатации. Серноокислый электролит не токсичен и требует соблюдения правил техники безопасности лишь при заливке и корректировании серной кислотой.

11. Цианистые электролиты позволяют вести непосредственное меднение стали. При меднении в серноокислом электролите стальные детали предварительно никелируют с толщиной слоя 3—5 мкм или меднят в цианистом электролите для предохранения от выпадения контактной меди и только по нанесении защитного слоя меднят в серноокислом.

Указанные особенности электролитов определяют и их области применения. Так, при нанесении тонких беспористых медных покрытий с мелкокристаллической структурой, при меднении поверхностей сложного профиля, следует выбирать цианистые электролиты. Для получения медных покрытий с большой толщиной, особенно в гальванопластике, необходимо пользоваться серноокислыми. В производственных условиях обычно устанавливают ванны с обоими видами электролитов и нанесение первого слоя толщиной 2—3 мкм производят в цианистом электролите, после чего наращивание меди до заданной толщины производят в серноокислом.

### 3. ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Характеристика материалов, применяемых при составлении различных электролитов меднения, приведена в табл. 1.

В качестве внутренних анодов при покрытии отверстий с малым диаметром применяют медную проволоку, а для

Таблица 1. Материалы для составления электролитов меднения

Наименование и характеристика	Назначение	Состав, примеси
Цианистая медь $\text{CuCN}$ (ГОСТ 10018—73) — желтоватый порошок, нерастворимый в воде, растворим в цианистом натрии; весьма ядовит	Применяется для составления и корректирования медных цианистых электролитов; молекулярная масса 89,6; плотность 2,92 г/см <sup>3</sup>	Содержит цианистой меди не менее 98%; вредные примеси — углекислые соли (карбонаты). Тара — железные барабаны
Цианистый натрий технический $\text{NaCN}$ (ГОСТ 8464—69) — белый порошок с растворимостью в воде до 600 г/л; весьма ядовит	Применяется для составления и корректирования медных цианистых электролитов; молекулярная масса 49; плотность 1,59 г/см <sup>3</sup>	1-й сорт содержит не менее 89% цианистого натрия; вредные примеси — углекислый натрий. Тара — железные барабаны
Цианистый калий технический $\text{KCN}$ (ГОСТ 8465—69) — белый порошок с растворимостью в воде до 700 г/л; весьма ядовит	При отсутствии цианистого натрия также применяется для составления электролитов; молекулярная масса 65,1; плотность 1,52 г/см <sup>3</sup>	1-й сорт содержит не менее 95% $\text{KCN}$ , а 2-й сорт — не менее 90%; остальные примеси $\text{K}_2\text{CO}_3$ и влага. Тара — железные барабаны
Железистосинеродистый калий (желтая кровяная соль) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 6816—72) — кристаллы светло-желтого цвета с растворимостью в воде свыше 200 г/л	Применяется при составлении железистосинеродистого электролита меднения; молекулярная масса 422,3; плотность 1,93. Пригоден для составления и других электролитов	Для электролита меднения допустимо применение технической соли. Тара — железные барабаны
Медь сернокислая (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 19347—74) — кристаллы синего цвета с растворимостью в воде 325 г/л при 20° С	Применяется для составления сернокислых электролитов; молекулярная масса 250; плотность 2,3 г/см <sup>3</sup> . Для электролитов с выравнивающим блескообразователем заменяется на медь сернокислую (ГОСТ 4165—68)	Содержит не менее 98,2% сернокислой меди; примеси — железо, нерастворимые соединения. Тара — деревянные бочки, а для соли ч. д. а. — стеклянные банки

Наименование и характеристика	Назначение	Состав, примеси
Сульфит натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 903—66) — бесцветные кристаллы с растворимостью в воде до 250 г/л	При отсутствии цианистой меди применяется для составления электролита; молекулярная масса 252; плотность 1,5 г/см <sup>3</sup>	Содержит не менее 88% 7-водного кристаллического сульфита; вредная примесь — сода; тара — деревянные бочки или ящики
Серная кислота х. ч. $\text{H}_2\text{SO}_4$ (ГОСТ 4204—66) — вязкая бесцветная жидкость	Применяется для составления сернокислого электролита; молекулярная масса 98, плотность 1,84 г/см <sup>3</sup>	Вредных примесей не содержит. Допустима замена на кислоту по ГОСТ 2184—59. Тара — стеклянные бутылки
Пирофосфорнокислый натрий $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 342—66) — белый кристаллический порошок	Применяется для составления пирофосфатного электролита; молекулярная масса 446,19; плотность 1,82 г/см <sup>3</sup>	Вредных примесей не содержит. Тара — стеклянные банки
Фосфорнокислый двухзамещенный натрий $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 451—41) — белый кристаллический порошок	Для пирофосфатного электролита меднения; молекулярная масса 358,2; плотность 1,52 г/см <sup>3</sup>	
Кислота фтористоводородная техническая HF (ГОСТ 2567—73) — подвижная бесцветная жидкость; разрушает стекло	Для борфтористоводородного электролита; молекулярная масса 20; плотность 0,98 г/см <sup>3</sup>	Содержит 40% фтористоводородной кислоты; примесь $\text{H}_2\text{SiF}_6$ безвредна. Тара — эбонитовые банки
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ (ГОСТ 18704—73) — белые чешуйчатые кристаллы с растворимостью в воде при 15—20° до 40 г/л	Для борфтористоводородного электролита; молекулярная масса 62; плотность 1,46 г/см <sup>3</sup>	1-й сорт содержит 99,5% борной кислоты, вредных примесей нет. Тара — бумажные пакеты

Продолжение табл. 1

Наименование и характеристика	Назначение	Состав, примеси
Калий-натрий виннокислый $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (ГОСТ 5845—70) — белый кристаллический порошок хорошо растворимый в воде (сегнетова соль)	Для цианистых и железистосинеродистых электролитов; молекулярная масса 211	Сорт ч., вредных примесей не содержит. Тара — стеклянные банки
Аноды медные. Марка М-1 (ГОСТ 767—70). Кромки анодов должны быть ровными, без разрыва, поверхность ровная, без трещин и плен	Для покрытия наружных поверхностей; плотность 8,9 г/см <sup>3</sup> ; температура плавления 1084°С; толщина 2—15; ширина 100—1000; длина 300—2000 мм	Содержат (%): меди не менее 99,7, мышьяка не более 0,002, сурьмы не более 0,005, железа — не более 0,05

отверстий больших диаметров используют тянутую прутковую медь диаметром от 5 до 40 мм и прессованную медь диаметром от 14 до 120 мм в соответствии с ГОСТ 1535—71.

В последние годы на наших предприятиях и за рубежом выявилась целесообразность пользования растворимыми медными анодами фосфористой меди марки М-1Р, нарезанными в форме квадратных кусочков размерами 25×25×10 мм. Анодная медь выпускается по ЦМТУ 08-5045—69 и для цехового использования засыпается в плоские решетчатые корзины, отвечающие по размерам желаемым пластинчатым

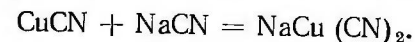
Рис. 1. Плоская анодная корзина, заполняемая кусочками меди, никеля и других растворимых металлов:

1 — каркас из титана; 2 — стенки из винипласта; 3 — сквозные отверстия Ø 5—10 мм

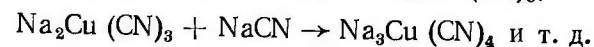
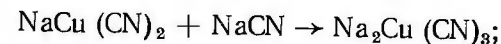
анодам, как это указано на рис. 1. Для цианистых электролитов каркасы корзин выполняют из нержавеющей стали, для сернокислых — из титана, а стенки корзин из перфорированного листового винипласта или пентапласта. Такие аноды имеют следующие преимущества перед пластинчатыми: 1) их площадь во много раз больше пластинчатых; 2) при постепенном равномерном растворении уровень медных пластинок понижается и его периодически восполняют путем подсыпания до уровня; 3) отсутствуют неиспользованные отходы анодов

#### 4. ЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

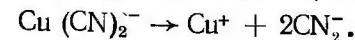
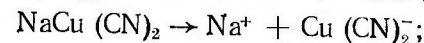
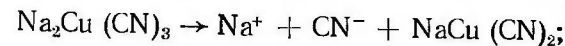
Растворение цианистой меди в цианистом натрии идет по уравнению



Обязательный избыток свободного цианистого натрия при растворении медной соли приводит к образованию более сложных комплектов:



Электролитическая диссоциация таких сложных солей происходит замедленно, ступенчатым порядком. Так, например, для диссоциации  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$  до катионов  $\text{Cu}^+$  необходимы следующие переходы:



Комплексные анионы настолько прочны, а последняя реакция диссоциации с образованием катионов  $\text{Cu}^+$  настолько ничтожна, что именно по этой причине возможно завешивание деталей в ванну без тока, не опасаясь выпадения контактной меди.

Переходя к описанию существующих электролитов, необходимо прежде всего рекомендовать общепринятый простейший электролит меднения, состоящий из двух



компонентов. Ниже приведены его состав (г/л) и режим эксплуатации:

Комплексная цианистая сталь $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ . . . . .	40—50
Цианистый натрий $\text{NaCN}$ (свободный) . . . . .	10—20
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Катодная плотность тока $D_K$ , $\text{А/дм}^2$ . . . . .	0,5—1
Катодный выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	50—70

В качестве растворимых анодов применяют медь (см. стр. 10) при соотношении площади анодов к площади покрываемых деталей не менее 2 : 1. Скорость осаждения меди для всех цианистых электролитов определяется по табл. 2 в зависимости от плотности тока и выхода по току, который для различных электролитов может колебаться в больших пределах.

Т а б л и ц а 2. Скорость осаждения меди из цианистых электролитов

Плотность тока, $\text{А/дм}^2$	Скорость осаждения меди (мкм/ч) при выходе по току, %						
	40	50	60	70	80	90	100
0,5	5,3	6,6	7,9	9,3	10,7	12,0	13,2
1,0	10,7	13,2	15,9	18,6	21,3	24,0	26,6
2,0	21,4	26,4	31,9	37,2	42,6	48,0	53,2
3,0	32,1	39,6	47,9	56,0	63,9	72,0	80,0
4,0	42,8	52,8	63,8	74,4	85,2	96,0	106,6
5,0	53,5	66,0	79,0	93,0	107,0	120,0	132,0

Исследования, проведенные при кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, показали, что прочность сцепления меди со сталью в концентрированных цианистых электролитах может достигать 1800—1900 кгс/см<sup>2</sup> при условии предварительного протравливания стали в азотной кислоте плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> в течение 30—40 с. Так, например, при плотности тока 1,0 А/дм<sup>2</sup> и выходе по току 60% осаждается 15,9 мкм/ч.

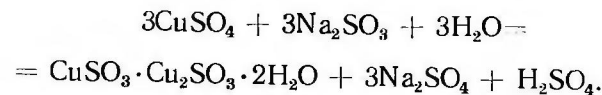
При наличии цианистой меди составление указанного выше двухкомпонентного электролита весьма несложно и заключается в постепенном введении расчетного количества цианистой меди в концентрированный раствор цианистого натрия или калия при подогревании до 60—70° С и перемешивании. После образования раствора комплексной соли меди его анализируют на содержание свободного

цианистого натрия, корректируют по мере необходимости, после чего электролит разбавляют водой до рабочего уровня ванны и приступают к эксплуатации без какой-либо предварительной проработки.

При отсутствии цианистой меди комплексную медную соль готовят в цехе, используя в качестве исходного продукта двухвалентную сернокислую медь, т. е. медный купорос. Получение меднозакисной соли может идти двумя путями: из основной углекислой меди или соли Шевреля.

Для получения комплексной цианистой соли из основной углемедной соли в воде растворяют расчетное количество медного купороса, т. е. 18—22 г/л в пересчете на металлическую медь или 80—85 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , раствор нагревают до 40—50° С и приливают к нему подогретый концентрированный раствор кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ГОСТ 5100—73) с перемешиванием до обесцвечивания раствора. Выпавший зеленоватый осадок основной углемедной соли отделяют декантированием, промывают, обрабатывают раствором сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 903—66) для перевода меди из двухвалентной в одновалентную и снова промывают водой. Полученный осадок растворяют цианистым натрием, после чего полученный раствор разбавляют водой до рабочего уровня ванны, электролит анализируют на содержание свободного цианистого натрия, корректируют и приступают к эксплуатации.

Второй способ составления электролита заключается в приготовлении соли Шевреля ( $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) путем обработки горячего раствора медного купороса подогретым раствором сульфита натрия до обесцвечивания по уравниванию



Выпадает кирпично-красный осадок соли Шевреля, после чего раствору дают отстояться, декантируют его, а осадок несколько раз промывают и затем растворяют в цианистом натрии с концентрацией последнего в 200—300 г/л. При этом раствор цианистого натрия подщелачивают каустической содой для связывания выделяющегося при реакции дициана. Полученный раствор, так же

как и в предыдущем способе, разбавляют водой до уровня, корректируют по необходимости, после чего электролит пригоден для эксплуатации.

Медь, осажденная из указанного простого электролита, имеет мелкокристаллическую структуру и светлый розовый цвет, но поверхность ее получается матовой и для получения блеска ее необходимо полировать. В последние годы как у нас, так и за рубежом медь получают блестящей непосредственно в ванне, вводя в электролит специальные блескообразователи и применяя особые электрические режимы осаждения (см. стр. 17). Наиболее простыми способами улучшения внешности медных покрытий, получаемых из указанного простого электролита, являются следующие: в электролит вводят добавку гипосульфита  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в количестве 0,2—0,3 г/л, что позволяет при тех же режимах получать светлые, полублестящие покрытия, менее пластичные, чем без добавки.

Другим способом улучшения покрытий является применение так называемого реверсирования тока. Сущность этого способа заключается в периодическом переключении полюсов на шинах ванны посредством автоматического реле времени. Соотношение катодных и анодных периодов обработки деталей в электролите обычно выбирают равным от 10 : 1 до 15 : 1, т. е., например, процесс осаждения меди длится до 10 с, а процесс анодного растворения полученного покрытия 1 с в течение всего заданного времени осаждения.

В процессе реверсирования тока на поверхности деталей происходят следующие явления.

1. Частичное растворение медного покрытия, наиболее интенсивно происходящее на вершинах микропрофиля, создающих шероховатость покрытия. В результате этого процесса поверхность медного слоя периодически сглаживается, светлеет и к концу процесса становится полублестящей.

2. Пузырьки водорода, находящиеся на поверхности деталей, при анодном переключении полностью исчезают, чем устраняется частый и малоизученный вид брака «питтинг», т. е. крупная водородная пористость покрытия.

3. Под действием кислорода, выделяющегося на деталях при анодном переключении, частично снижается насыщение стали водородом, создающее так называемую водородную хрупкость деталей.

4. Параллельно с явлениями, происходящими на катод, при переключении полюсов устраняется пассивирование медных анодов, всегда имеющее место при повышенных плотностях тока. Этим достигается возможность повысить плотность тока в 2—3 раза при сохранении высокого качества покрытий.

5. Наряду с указанными положительными свойствами реверсирование тока на 10—15% снижает фактический выход по току, что следует всегда учитывать при определении скорости осаждения.

Благодаря высокому анодному выходу по току и, следовательно, хорошей растворимости анодов, двухкомпонентный электролит устойчив в эксплуатации. Корректирование этого электролита состоит главным образом в систематическом поддержании концентрации свободного цианистого натрия в указанных пределах.

Наиболее гладкие и беспористые покрытия получаются при осаждении меди асимметричным переменным током промышленной частоты (50 Гц). Как видно из схемы, представленной на рис. 2, силовой переменный ток, проходя через трансформатор, понижается до рабочего напряжения 12 В. При пропускании через диоды переменный ток делится на две ветви, каждая из которых способна давать выпрямленный ток. В обеих ветвях реостаты устанавливаются так, чтобы на процесс осаждения меди тратилось 80—90% тока, а остальной на анодное растворение. По сути дела в этом процессе имеет место реверсирование тока с частотой 50 Гц, но с гораздо меньшей плотностью тока в анодном периоде по сравнению с катодным. Этот метод пригоден для всех видов электролитов.

Основные неполадки при меднении в цианистых электролитах приведены в табл. 3.

Из цианистых электролитов следует рекомендовать также электролит с добавкой сегнетовой соли для устра-

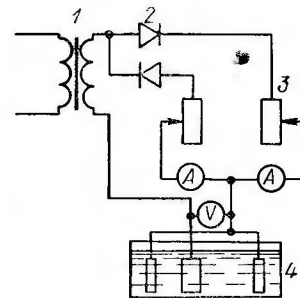


Рис. 2. Схема питания гальванической ванны асимметричным переменным током: 1 — понижающий трансформатор; 2 — диоды; 3 — реостаты; 4 — гальваническая ванна

Таблица 3. Основные неполадки цианистых электролитов меднения

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способы устранения
Сильное выделение водорода на деталях и медленное осаждение меди или отсутствие осаждения	Большой избыток свободного цианистого натрия, мала концентрация солей меди	Определить анализом содержание свободного цианистого натрия и добавить медных солей
На отдельных участках деталей явление «питтинга» в форме грушевидных точек и вертикальных блестящих полос	Загрязнение электролита органическими веществами (столярный клей, декстрин, полировочная паста)	1. Ввести в электролит активированный древесный уголь 0,5 г/л 2. Применить реверсирование тока хотя бы временно вручную
На анодах белый налет. Электролит у анодов имеет голубой цвет	1. Недостаток свободного цианистого натрия 2. Недостаточна площадь анодов	1. Довести содержание свободного цианистого натрия до 10—15 г/л 2. Зачистить аноды и добавить новые
На анодах коричневый или голубой налет	Недостаточно количество анодов в ванне	Зачистить аноды и дополнительно повесить новые
Быстрое снижение содержания солей меди в электролите	1. Отсутствие свободного цианистого натрия 2. Пассивирование анодов	1. Довести содержание свободного цианистого натрия до 10—15 г/л 2. Добавить аноды или заменить новыми
Темно-красный цвет медного слоя	Высокая катодная плотность тока	Снизить плотность тока на катоде
Высокая пористость и шероховатость медного слоя	Загрязнение электролита взвешенными примесями или анодным шлаком	Очистить электролит декантацией или фильтрованием

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способы устранения
Высокая пористость медного слоя. Аноды и стенки ванны на уровне электролита покрыты белым рыхлым налетом	Накопление в электролите карбонатов более 100 г/л вследствие усиленного разложения цианистых солей	Выпарить электролит до половины объема, охладить до 5—10° С и декантировать. Осадок соды удалить с добавкой железного купороса

нения пассивирования анодов. Его состав (г/л) и режим работы:

Комплексная соль $\text{NaCu}(\text{CN})_2$	45—50
Цианистый натрий $\text{NaCN}$ (свободный)	15—20
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	40—60
Рабочая температура, °С	40—50
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	2
Выход по току $\eta_K$ , %	60—70

Для получения блестящих медных покрытий непосредственно из ванны разработаны следующий состав электролита (г/л) и режим осаждения:

Комплексная соль $\text{NaCu}(\text{CN})_2$	120—180
Цианистый натрий $\text{NaCN}$ (свободный)	15—25
Роданистый аммоний $\text{NH}_4\text{CNS}$	8—12
Виннокислый натрий $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	10—15
Сода каустическая $\text{NaOH}$	20—30
Блескообразователь	0,03—0,05
Рабочая температура, °С	55—65
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	1,5—3

Электролит подвергается периодическому фильтрованию через фильтр с активированным углем. Аноды из меди марки М1 завешиваются в ванну в чехлах из ткани «хло-рин» артикул 2089. Площадь анодов должна быть в 2—3 раза больше площади покрываемых деталей. Ванну оборудуют устройствами для покачивания катодных штанг со скоростью 20—30 качаний в минуту. На шинах ванны осуществляется реверсирование тока с катодным периодом 40 с и анодным — 10 с.

Блескообразователь составляют отдельно из следующих компонентов: 40 г/л винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и 50 г/л марганца сернокислого  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .



Взамен виннокислого натрия и каустической соды в состав электролита меднения может быть введен двухзамещенный фосфорнокислый натрий  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в количестве 10—12 г/л, что удешевляет стоимость электролита. Цианистый натрий может быть заменен цианистым калием с 20—25 г/л свободного KCN.

К важнейшим неполадкам электролита относится слабый блеск покрытия. Причинами этого явления могут быть: несоответствие концентрации компонентов заданному составу электролита, недостаток блескообразователя, несоответствие плотности тока и температуры заданному режиму и малая частота качания штанг. Появление шероховатости покрытия и питтинга связано с неисправностью фильтра с активированным углем. Наконец, плохое сцепление медного покрытия со сталью связано, как и при покрытии в обычном цианистом электролите, с плохой подготовкой к покрытию или с недостатком свободного цианистого натрия.

Хорошие результаты дает введение добавки фурфуролового спирта, выпускаемого нашей промышленностью по ТУ МХП 2623—51, а также некоторых циклогексеновых спиртов. Оба электролита разработаны сотрудниками института химии и химической технологии АН ЛитССР.

## 5. ЩЕЛОЧНЫЕ НЕЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Этот вид электролитов призван заменить токсичные электролиты безвредными или, в крайнем случае, менее токсичными, но равноценной замены пока не предложено. К электролитам, наиболее полно заменяющим цианистые, следует отнести железистосинеродистый электролит, составленный на основе железистосинеродистого калия и сегнетовой соли. Для него рекомендуются следующий состав (г/л) и режим эксплуатации:

Медь (в пересчете на металл)	20—25
Железистосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	180—220
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	90—110
Едкое кали KOH	8—10
Рабочая температура, °C	50—60
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	1,5—2
Выход по току $\eta_K$ , %	50—60

При составлении электролита отдельно осаждают соль Шевреля (см. стр. 13), а затем к декантированному осадку соли приливают 50%-ный раствор железистосинеродистого

калия, подщелачивая полученную массу 10%-ным раствором едкого кали до pH 11—12. При этом едкое кали вводят в указанную массу в количестве 30 г/л и кипятят все вместе 3,5—4 ч. Коричневый осадок, состоящий из  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , анализируют на отсутствие меди и удаляют из ванны фильтрованием, а в раствор вводят сегнетову соль как депассиватор медных анодов. После этого электролит заливают водой до рабочего уровня и приступают к работе. Несмотря на высокую рассеивающую способность электролита, широкому его применению мешает некоторое количество цианистых комплексных солей, образующихся во время эксплуатации электролита, а также высокая стоимость сегнетовой соли.

Следующим электролитом, получившим промышленное применение, является п и р о ф о с ф а т н ы й э л е к т р о л и т, для которого предложено несколько составов. Наиболее известный состав (г/л) и режим работы его приведены ниже:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30—50
Натрий пирофосфорнокислый $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	120—180
» кислый фосфорнокислый $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	70—100
Рабочая температура, °C	20—30
Величина pH	7,5—8,9
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	0,3—0,4
Выход по току $\eta_K$ , %	75—80

Аноды — медные. Их поверхность должна в 2—3 раза превышать площадь загружаемых деталей. Скорость осаждения меди из этого электролита весьма мала и составляет 3—4 мкм/ч. Механическое перемешивание электролита позволяет повысить рабочую плотность тока до 1 А/дм<sup>2</sup>. При наложении ультразвуковых колебаний с частотой 20—25 кГц и с интенсивностью 200—250 Вт/дм<sup>2</sup> плотность тока можно довести до 4 А/дм<sup>2</sup>, но пассивирования анодов в этом случае можно избежать лишь за счет реверсирования тока.

При составлении электролита каждый из его компонентов растворяют отдельно в горячей воде и затем сливают вместе в рабочую ванну с доведением водой до заданного уровня. Готовый электролит имеет темно-синий цвет и содержит комплексные ионы двухвалентной меди. Рассеивающая способность его существенно ниже, чем у цианистых электролитов. Кроме того, при меднении стальных деталей их следует завешивать под током во

избежание выпадения контактной меди. Для удовлетворительной работы с этим электролитом весьма важно поддерживать величину pH строго в заданных пределах. Корректирование pH производится разбавленными растворами каустической соды или ортофосфорной кислоты. При этом следует учитывать, что величина pH, большая 8,9, приводит к пассивированию анодов с образованием на них рыхлого осадка, а на медном покрытии появляются продольные полосы и коричневый налет. С другой стороны, падение pH ниже 7 ведет к выделению контактной меди на поверхности деталей независимо от завешивания их под током.

К частым дефектам относится шероховатость покрытия, вызываемая накоплением ионов двухвалентного железа, а также частичным восстановлением меди до одновалентной. Для устранения этого дефекта железо осаждают щелочью, а медь окисляют до двухвалентной введением 3%-ного раствора перекиси водорода.

Слой меди, полученный из пирофосфатного электролита, имеет слабое сцепление со сталью, и для повышения его прочности необходимо давать «толчок» тока, т. е. на 30—60 с повышать в начальный период плотность тока, что улучшает сцепление, но приводит к неизбежной шероховатости покрытий. Другой путь повышения прочности сцепления заключается в предварительном меднении стальных деталей в специальном пирофосфатном электролите, для которого рекомендуется следующий состав (г/л) и режим покрытия:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,0—2,0
Пирофосфорнокислый калий $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	80—120
Рабочая температура, °C . . . . .	18—50
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1—3
Выдержка, мин . . . . .	0,5—2

После предварительной «затяжки» медью детали без промывки в воде переносят в пирофосфатный электролит с приведенным выше составом и меднят до заданной толщины.

**Аммиакатные электролиты**, получившие широкое применение в процессах цинкования и кадмирования, разработаны и для меднения. Для этой цели предложен следующий состав (г/л) и режим меднения:

Медь хлорная $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	35—50
Аммоний хлористый $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	260—300

Аммиак 25%-ный $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	150—200
Аммоний щавелевокислый $(\text{COONH}_4)_2$ . . . . .	10—30
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1,3—2,5
Величина pH . . . . .	8,6—9,0

Составление электролита производится по аналогии с другими аммиакатными электролитами.

Из нецианистых электролитов на основе комплексных солей следует отметить электролиты из дегидратированных фосфатов натрия, так называемых полифосфатов. К этой группе относятся: триполифосфат и гексаметафосфат натрия. Оба эти препарата выпускаются нашей промышленностью в больших количествах, применяются для смягчения воды, питающей котельные установки, а также как синтетические моющие вещества, имеют весьма низкую стоимость и с этой стороны весьма перспективны как заменители пирофосфорнокислого натрия в фосфорных электролитах меднения.

Триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  представляет собой белый порошок, растворимый в воде. Его молекулярная масса 368. Электролит на основе триполифосфата имеет следующий состав (г/л) и режим меднения:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	50—60
Триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . . . . .	220—250
Рабочая температура, °C . . . . .	18—60
Величина pH . . . . .	7,0
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	0,1—4
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	85—95

Гексаметафосфат натрия  $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$  выпускается промышленностью в виде белого порошка из мелких стекловидных чешуек. Молекулярная масса его 612. Для электролита на основе гексаметафосфата натрия предложен [4] следующий состав (г/л) и режим меднения:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	50—60
Гексаметафосфат натрия $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ . . . . .	350—450
Каустическая сода $\text{NaOH}$ до pH . . . . .	7,0
Рабочая температура, °C . . . . .	18—60
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	0,1—3
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	80—90

Оба электролита весьма сходны по условиям составления и эксплуатации, оба допускают завешивание стальных деталей без тока и в оба в качестве добавки для улучшения качества покрытия следует вводить трилон Б в количестве 1—3 г/л либо 15 г/л сегнетовой соли. Возможны

и другие добавки, например сернокислый никель, желатина и др.

Кроме указанных электролитов некоторые предприятия используют аммиачный электролит со следующим составом (г/л) и режимом работы:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	75—85
Сернокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	75—85
» натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	30—40
» никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10—20
Аммиак водный 25%-ный . . . . .	170—180
Рабочая температура, °C . . . . .	15—20
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1,5—2
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	85—95
Величина pH . . . . .	9,5—10

Производственное применение получили и щавелевокислые электролиты меднения. Так, для одного из них предлагается следующий состав (г/л) и режим работы:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	80—90
Щавелевокислый аммоний $(\text{COONH}_4)_2$ . . . . .	200—250
Рабочая температура, °C . . . . .	60—80
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	5—7
Величина pH . . . . .	8

При некотором изменении состава электролит используется в барабанных ваннах.

## 6. КИСЛЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Кислые электролиты характеризуются наличием ионов двухвалентной меди, низкой рассеивающей способностью и выделением контактной меди на поверхности стальных деталей. Общеизвестное явление выделения контактной меди из растворов ее простых солей при погружении стальных деталей основано на том, что более электроположительные металлы (стандартный потенциал  $\text{Cu}^{++} = +0,34$  В), находясь в виде растворенных солей в контакте с поверхностью более электроотрицательных металлов (стандартный потенциал  $\text{Fe}^{++} = -0,44$  В), взаимодействуют с ними, выделяясь в виде металла и переводя в раствор эквивалентное количество электроотрицательного металла:



Эта реакция может идти непрерывно до полного растворения стальных деталей, загрязняя медный электролит

солями железа. Поэтому стальные детали, упавшие на дно ванны, необходимо извлекать немедленно. В связи с тем, что непосредственное меднение стальных деталей по этой причине невозможно, их предварительно никелируют, или меднят в одном из приведенных выше цианистых или нецианистых электролитов с толщиной подслоя не менее 2—3 мкм.

Из кислых электролитов наиболее общепринятым со времен Б. С. Якоби является с е р н о к и с л ы й. В простейшем своем виде он состоит всего из двух компонентов. Для него принят следующий состав (г/л) и режим осаждения:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200—250
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	50—70
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1—2
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	95—98

При перемешивании электролита сжатым воздухом или его прокачивании с непрерывным фильтрованием катодную плотность тока можно повысить до 6—8 А/дм<sup>2</sup>, а при вращении цилиндрических деталей на катоде плотности тока могут доходить до 30—40 А/дм<sup>2</sup>, что бывает необходимо при наращивании слоя меди большой толщины, например в гальванопластике. Наличие серной кислоты в этом электролите имеет весьма важное значение для нормального ведения процесса электролиза: предотвращает гидролиз медных закисных солей, весьма снижает омическое сопротивление электролита, уменьшает активную концентрацию ионов меди, что способствует мелкозернистости покрытия, и дает возможность применять высокие плотности тока.

Существенное значение для качества покрытий имеет и химический состав медных анодов. Так, повышенное содержание мышьяка или закиси меди в составе анодов часто приводит к серьезным неполадкам при меднении. Основные неполадки при меднении в указанном сернокислом электролите приведены в табл. 4.

Реверсирование тока с катодным периодом 8 с и анодным — 2 с позволяет повысить катодную плотность тока без перемешивания до 3—5 А/дм<sup>2</sup>. При этом покрытия получают гладкими, беспористыми, а при наращивании слоя большой толщины (1—2 мм) дендриты отсутствуют.

Таблица 4. Неполадки при меднении в серноокислом электролите

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способ устранения
Вздутия и отслаивание медного слоя, особенно при полировании или термообработке	1. Плохая подготовка поверхности деталей к покрытию 2. Мала толщина подслоя никеля	1. Улучшить очистку поверхности деталей от загрязнений 2. Увеличить толщину подслоя до 2—3 мкм
Грубая шероховатая поверхность слоя медного покрытия	Загрязнение электролита механическими примесями	Очистить электролит декантацией или фильтрованием
Краснеющие (пригорелые) места и дендриты на выступах и кромках деталей	1. Чрезмерно высокая плотность тока 2. Мало межэлектродное расстояние	1. Снизить $D_K$ и ввести перемешивание 2. Правильно расположить детали на подвесках
В углублениях деталей крупнокристаллический, рыхлый и шероховатый слой меди	1. Низкая концентрация серной кислоты 2. Очень низкая катодная плотность	1. Добавить кислоту по данным анализа 2. Повысить плотность тока на катоде
Рыхлый и губчатый слой меди и большое выделение водорода на катоде	Большой избыток серной кислоты при низкой концентрации медного купороса	Откорректировать состав электролита по результатам анализа
Появление блестящих полос на поверхности медного покрытия	Загрязнение электролита органическими примесями, полировочной пастой и т. д.	Очистить электролит активированным древесным углем
Отдельные краснеющие пятна на светлом слое покрытия, хорошо заметные при промывке в воде	Выпадение контактной меди на поверхности стали вследствие малой толщины подслоя никеля или меди	Увеличить выдержку деталей, доводя толщину подслоя до 2—3 мкм не менее

Продолжение табл. 4

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способ устранения
Черные и коричневые полосы, иногда с блестящими просветами на слое осажденной меди	Загрязнение электролита примесями тяжелых металлов, чаще всего мышьяка и сурьмы	Поставить электролит на проработку, а при большом содержании примесей сменить электролит
Крупнокристаллическая структура слоя меди; кристаллизация медного купороса на анодах и на две ванны, падение силы тока	Чрезмерно высокая концентрация медного купороса (более 250 г/л)	Слить часть электролита и разбавить оставшийся электролит водой

Меднение в ультразвуковом поле также повышает скорость осаждения, но режим осаждения в каждом конкретном случае необходимо подбирать отдельно. При нанесении толстослойных покрытий в электролит следует вводить добавки винного спирта в количестве 8—10 мл/л, что способствует получению мелкокристаллических осадков с низкими внутренними напряжениями. Этой же цели служит и добавка соли серноокислого никеля (1,0—1,5 г/л). Для получения гладких и блестящих покрытий в сернокислый электролит вводят блескообразователи. Для этой цели ранее применяли тиомочевину в количестве от 0,005 до 0,04 г/л. При этом необходимо было охлаждать и перемешивать электролит и применять плотности тока в пределах 5—7 А/дм<sup>2</sup>. Применяется также дисульфонафталиновокислый натрий до 0,5 г/л, черная патока до 1 г/л, солянокислый аналин, а также закрепители, применяемые в текстильной промышленности под индексами ДЦУ и У-2 (ГОСТ 6858—69), ДЦМ (ГОСТ 9442—60) и др. Следует отметить, что введение блескообразователей указанного типа существенно улучшает внешний вид покрытий, но несколько повышает твердость и напряженность слоя меди.

В последнее время для сернокислотных медных электролитов разработаны отличные блескообразующие добавки, обладающие выравнивающим эффектом. Они



создают зеркальный блеск покрытий, обладая к тому же высокой пластичностью и низкими внутренними напряжениями. Для их применения характерно требование химической чистоты сернокислой меди и серной кислоты, входящих в состав электролита, и наличия ионов хлора в пределах от 30 до 70 мг/л в дистиллате, на котором состоит электролит. Некоторые предприятия СССР применяют для этой цели импортную добавку марки «Убак № 1» или «Новостар», но целесообразней пользоваться для этого отечественной выравнивающей добавкой марки ЛТИ, разработанной на кафедре электрохимии Ленинградского технологического института им. Ленсовета. Добавка состоит из нескольких компонентов и в готовом виде является непрозрачной темно-зеленой жидкостью, легко растворимой в воде. Для электролита рекомендуются следующий состав (г/л) и режим работы:

Медь сернокислая сорт х. ч. . . . .	240—250
Серная кислота сорт х. ч. . . . .	40—60
Хлористый натрий в пересчете на хлор, мг/л . . . .	30—60
Хлорообразующая добавка ЛТИ «Авангард» . . . .	1—10
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> : . . . . .	
без перемешивания . . . . .	2—4
с перемешиванием . . . . .	4—6

При введении добавок ЛТИ в количестве 1 г/л проработки не требуется, а при 10 г/л проработка нужна, но действие добавки длится до расхода 60 А·ч/л электролита. Кроме сернокислотных для меднения существует ряд менее употребительных электролитов, знание которых может оказаться полезным в практике цеховой работы. Так, для получения гладких покрытий при больших скоростях наращивания необходимо пользоваться электролитом на основе борфтористоводородной или сульфаминовой кислоты. Такие электролиты позволяют применять плотности тока в 10—15 А/дм<sup>2</sup> не только при меднении, но и для прочих видов гальванических покрытий. Широкого применения они еще не получили из-за более высокой стоимости. При составлении борфтористоводородного электролита при отсутствии готовой  $\text{HBF}_4$  необходимо приготовить основу электролита — борфтористоводородную кислоту. Для этого в рабочую ванну, футерованную пентапластом, эбонитом или винипластом постепенно приливают разбавленную плавиковую кислоту и вводят кристаллическую борную

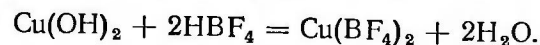
кислоту. Реакция образования  $\text{HBF}_4$  идет по уравнению:



Из этого уравнения следует, что для получения 88 г  $\text{HBF}_4$  требуется 62 г сухой борной кислоты и 80 г 100%-ной, а следовательно, 200 г 40%-ной плавиковой кислоты. Реакция идет с большим выделением теплоты, поэтому смешивать эти кислоты следует постепенно, непрерывно перемешивая реагенты винипластовым или эбонитовым веслом при включенной бортовой вентиляции.

Работать при этом следует в резиновых перчатках, соблюдая меры предосторожности при работе с летучими кислотами.

Отдельно готовят свежесоздаденный гидрат окиси меди путем приливания разбавленного раствора каустической соды к расчетному количеству растворенного медного купороса. При этом не следует допускать перегревания осадка и перехода его в черную окись меди. Полученный голубой осадок декантируют, промывают для удаления избытка щелочи и растворяют в приготовленной ранее борфтористоводородной кислоте. Реакция растворения происходит по следующему уравнению:



Полученный раствор фторбората меди подкисляют раствором  $\text{HBF}_4$  до требуемого значения pH и для повышения устойчивости pH добавляют борную кислоту. Полученный электролит доливают по расчету водой и приступают к работе без специальной проработки. Ниже приведен состав (г/л) и режим меднения для одного из общепринятых электролитов:

Фторборат меди $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ . . . . .	35—40
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	15—20
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$ (свободная) . . . . .	15—18
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Величина pH . . . . .	1
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	До 10
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	99—100

Электролит перемешивают сжатым воздухом или механической мешалкой. Аноды — медные. Корректировку электролита производят углекислой медью и борфтористоводородной кислотой.

Кремнефтористоводородные электролиты по своим свойствам аналогичны борфтористоводородным, но изготовление их проще, так как кремнефтористоводородная кислота получается на суперфосфатных заводах, как отход производства и поставляется с концентрацией 100—120 г/л.

Для меднения рекомендуется следующий состав (г/л) и режим осаждения:

Кремнефтористоводородная медь $\text{CuSiF}_6$ . . . . .	250—300
Кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . . . . .	10—15
Рабочая температура, °C . . . . .	15—60

Катодная плотность 8—10 А/дм<sup>2</sup>; с повышением температуры и введением перемешивания может быть увеличена.

Для осаждения меди из кислого хлористого электролита непосредственно на сталь разработан электролит следующего состава (г/л):

Медь хлористая $\text{CuCl}$ . . . . .	40—50
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ . . . . .	40—50
Кислота соляная $\text{HCl}$ . . . . .	220—250
Закрепитель У-2 . . . . .	4—5
Клей столярный . . . . .	2—3
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	5
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	80

Предложен также высококонцентрированный азотнокислый электролит, позволяющий вести осаждение меди при плотностях тока до 20—30 А/дм<sup>2</sup> (табл. 5). Для него приняты следующий состав (г/л) и режим работы:

Азотнокислая медь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	850±100
Хлористая медь $\text{CuCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,5±0,2
Хинон . . . . .	0,6±0,4
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	10—20
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	100

В электролит периодически вводят добавки перекиси водорода для перевода образующегося гидрохинона в хинон. Отмечается эластичность и малая величина внутренних напряжений слоя меди.

При меднении микросхем, деталей из ситалла и т. д. с предварительно нанесенным слоем меди путем вакуум-

Таблица 5. Скорость осаждения меди из кислых и нецианистых электролитов

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Скорость осаждения меди (мкм/ч) при выходе по току, %					
	95	96	97	98	99	100
1	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
2	25,0	25,2	25,4	25,8	26,2	26,5
3	37,5	37,8	38,1	38,7	39,3	39,7
4	50,0	50,4	50,8	51,6	52,4	53,0
5	62,5	63,0	63,5	64,5	65,6	66,2
10	125,0	126,0	127,0	129,0	131,0	132,5
20	250,0	252,0	254,0	258,0	262,0	265,0

ного напыления рекомендуется электролит, содержащий следующие компоненты (г/л) при режиме работы:

Сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200±50
Сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ . . . . .	10±5
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Величина pH . . . . .	1,2—2,2
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	2—3

## 7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

**Изготовление изделий и деталей способом гальванопластики.** В отличие от гальваностегии, требующей высокой прочности сцепления покрытий с основным металлом, гальванопластика имеет своей целью копирование изделий с последующим отделением полученной копии от изделия. Таким путем производится формование деталей, копирование художественных изделий и изготовление гальваническим путем сложнопрофилированных изделий, получение которых другими способами невозможно или нецелесообразно. Способом гальванопластики изготавливают трубы переменного сечения, матрицы патефонных пластинок, наносят электропроводные схемы на платы из пластмасс, готовят бюсты и статуи, металлические сетки и фольгу с микронной толщиной, печатные стереотипы и прочие металлические изделия. В качестве металла для наращивания стенок деталей обычно применяют гальванически осажденную медь, реже никель или железо и лишь в специальных случаях другие металлы.

В общем виде всякий гальванопластический процесс можно разделить на четыре последовательные стадии: 1) формование оттиска для матрицы; 2) обработка оттиска или матрицы, заключающаяся в создании электропроводного слоя на поверхности неметаллической формы, или разделительного слоя, если форма выполнена из металла; 3) гальваническое получение металлической копии; 4) отделение копии от формы с последующей механической или химической отделкой копии, если в этом есть необходимость.

Выбор материала для изготовления формы, оттиска или матрицы зависит от конфигурации изделия, с которого необходимо снять копию. Так, для копирования деталей и изделий со слабым рельефом, особенно при условии многократного снятия копий с одной матрицы, лучше всего применять металлы. Так, например, для многократного копирования какого-либо барельефа или орнамента, его предварительно гравируют на стальной или медной плитке, а для изготовления трубок в качестве основы берут калиброванную круглую сталь. Для изделий глубокого профиля применяют заливку формы расплавленным алюминием, на который затем и производят наращивание меди с последующим вытравливанием алюминия из медной оболочки. При копировании художественных изделий из цветных металлов для изготовления матриц применяют легкоплавкие сплавы, состоящие обычно из висмута, олова, свинца и кадмия в различных соотношениях. Так, например, сплав, состоящий из 35% висмута, 35% свинца и 30% олова имеет температуру плавления 140°С.

Из неметаллических материалов и сплавов для изготовления матриц используют гипс, восковые и парафиновые композиции, стеарин и низкоплавкие пластмассы. Одна из экономических восковых композиций содержит в своем составе 25 вес. ч. натурального воска, 50 — парафина, 45 — церезина, 18 — графита и 4 — скипидара. Расплавление восковых композиций производят очень медленно и на таком слабом огне, чтобы образование пузырьков газа было исключено. Оригинал перед заливкой композиции следует подогреть. Охлаждение застывающей композиции следует производить возможно медленней. Если в качестве заполняющей массы выбран гипс, то он перед заливкой должен быть настолько жидким, чтобы заполнить все мелкие детали рисунка. Поверхность металли-

ческих изделий перед покрытием заполняющей массой следует протереть графитом или маслом. Перед наращиванием медного слоя на металлические матрицы их поверхность покрывают разделительным слоем, предохраняющим металлы от срачивания. Для этой цели можно применять 0,1%-ный раствор воска в скипидаре. Если же матрица изготовлена из воска, гипса или другого неметаллического материала, то на нее наносят электропроводный слой. Для создания электропроводного слоя применяют графитирование, бронзирование, химическое восстановление металлов, а для стекла и керамики — вжигание металлических паст, вакуум-катодное распыление, вакуум-термическое испарение и металлизацию.

Наиболее распространенным и старинным способом создания электропроводного слоя является графитирование, которое производят путем нанесения тонкого слоя графита кисточкой или ватой с растиранием его по поверхности до получения равномерного металлического блеска.

Из химических способов нанесения металлов обычно применяют химическое восстановление серебра на стекле или керамике. Для этого тщательно обезжиренные изделия на 2—3 с погружают с раствор хлористого олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией его 2—3 г/л, промывают в воде и погружают в свежеприготовленный состав для серебрения. После осаждения пленки серебра детали промывают в воде и завешивают в ванну для наращивания меди. Перед завешиванием в ванну меднения следует обеспечить полное смачивание подготовленных матриц в кислом медном электролите. Для этой цели матрицы на несколько секунд погружают в раствор, состоящий из сернокислого медного электролита и винного спирта, смешанных в соотношении 1:1.

Первичное покрытие матрицы по электропроводному слою называется затяжкой и производится в слабокислом электролите меднения без подогрева и перемешивания. Для этой цели можно применить следующий состав (г/л) и режим затяжки:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	140—160
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	12—15
Винный спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . . . . .	30—50
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	До 5

Изделия завешивают в ванну под током, покачивая их в момент погружения так, чтобы в углубленных участках не оставалось пузырьков воздуха. Процесс затяжки продолжается от 0,5 до 2 ч. По достижении толщины первичного слоя в 5—15 мкм матрицы выгружают и перевешивают в ванну с медным электролитом для скоростного наращивания, состав которого приведен выше (см. стр. 26). Плотность тока зависит от выбранного режима. Толщина слоя меди составляет обычно не менее 1—2 мм.

Отделение копии от матрицы производят различными способами. Так, если форма матрицы это позволяет, разделение производят путем опилования или обточки краев копии до обнажения разделительного слоя. Отделение гальванокopies от керамической основы происходит при погружении их в горячую воду за счет различных коэффициентов расширения. Матрицы из воска и легкоплавких сплавов выплавляют путем погружения в горячую воду. Алюминиевые основы вытравливают, погружая изделия в 15—20%-ный раствор каустической соды при 70—80° С. Освобожденные копии тщательно очищают от остатков матриц, опиловывают по заданным размерам, а для придания массивности тыльную сторону заливают металлическими или любыми другими сплавами.

Для создания декоративной внешности лицевую сторону копий полируют, а затем никелируют, серебруют, оксидируют или покрывают другими металлами в зависимости от назначения.

Для снижения толщины слоя меди на различных поверхностях деталей и даже для полного прекращения наращивания меди можно пользоваться методом отдельного регулирования анодной плотности тока, как это схематически представлено на рис. 3.

**Меднение стальных деталей в целях местной защиты от цементации.** Этот процесс не имеет специфических особенностей как по составу выбираемых электролитов, так и по режимам осаждения меди. Его особенностью является безукоризненное качество медного слоя, определяемое беспористостью и абсолютной прочностью сцепления меди со сталью. Эти требования качества определяются тем, что процесс цементации проводится при температуре около 900° С в газовой среде, постепенно и непрерывно выделяющей активный углерод. В этих условиях недоброкачественное медное покрытие беспрепятственно пропускает

цементующий реагент вследствие пористости или отслаивания, и готовые детали из легированных конструкционных марок стали переходят в окончательный брак. Если же меднение производится на внутренних поверхностях шестерен, подлежащих затем протяжке шлицев, то вместе с шестернями гибнут и протяжные броши, имеющие весьма высокую стоимость. Минимальная толщина слоя меди при защите от цементации принята по ряду технологических

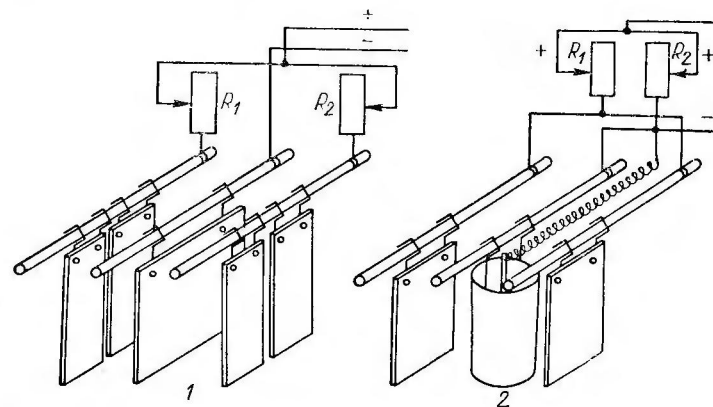


Рис. 3. Схема включения реостатов для отдельного регулирования анодной и катодной плотности тока:  
1 — для плоских деталей; 2 — для внутренних и наружных поверхностей цилиндрических деталей

соображений и должна составлять не менее 10—15 мкм при обязательном условии беспористости и прочности сцепления.

Следует указать, что брак по пробое цементации может иметь место и при высоком качестве медного слоя за счет присутствия агрессивных примесей в карбюризаторе. Для твердых карбюризаторов такой примесью является сера в количествах, превышающих 0,12%, а для жидких карбюризаторов при газовой цементации агрессивными примесями являются: сера, содержание которой также не должно превышать 0,12%, кислород воздуха, проникающий в печи при отсутствии избыточного давления, и водород как неизбежная составная часть отходящих газов после расщепления карбюризатора.



Технологический процесс меднения в целях местной защиты от цементации складывается из следующих основных операций.

1. Монтировка в подвески. Материалом для подвесок следует брать железо, а в качестве изоляторов при меднении внутренних полостей — фарфор, винипласт или полиэтилен.

2. Изоляция участков, не подлежащих меднению. Для этой цели наиболее целесообразно применить парафиновый сплав, состоящий из 70% парафина, 10% воска, 10% какифили и 10% каменноугольного пека. Указанный сплав, разогретый до 90—100° С, наносят на детали способом погружения или кистью.

3. Электрообезжиривание. Эту операцию производят в общепринятом составе при 15—25° С.

4. Промывка в холодной проточной воде.

5. Декапирование в 10%-ной смеси серной и соляной кислот при 15—25° С не менее 2—3 мин.

6. Промывка в холодной проточной воде.

7. Меднение. Эту основную операцию можно производить по одному из трех вариантов электролитов: а) меднение в цианистом электролите; б) ускоренное меднение в одном из кислых электролитов при высоких плотностях тока с подслоем меди толщиной 2—3 мкм из цианистого электролита; в) ускоренное меднение в кислом электролите с подслоем никеля толщиной не менее 3—5 мкм.

8. Промывка в холодной проточной воде. Во время этой операции производят проверку пористости слоя меди по ГОСТ 16875—71 и если она более 3—5 пор на 1 см<sup>2</sup>, то детали снова навешивают в ванны меднения до получения слоя с требуемой пористостью.

9. Снятие изоляционной массы. Удаление массы производят в горячей воде, а массу после выпаривания воды используют вновь.

10. Приемку медненных деталей производят на соответствие покрытия чертежу, на толщину слоя меди любым способом, применяемым для этой цели, и на прочность сцепления. Эту проверку производят натиранием медненных участков закругленным концом медного стержня. При плохом сцеплении на слое меди образуются характерные мелкопузырчатые вздутия, ясно различаемые без оптических приспособлений. В наиболее важных случаях медненные детали прогревают при 200—300° С в течение

одного часа. При отсутствии вздутий и отслаивания покрытия считается годным по прочности сцепления.

**Меднение по способу биполярного подключения деталей в электролите.** Этот способ меднения применяется при одностороннем покрытии деталей, причем слой меди в этом случае может наноситься на одну из сторон плоских деталей (на внутреннюю поверхность цилиндрических деталей), например шестерен, у которых наружные зубья цементируются и каляются, на наружную поверхность кольцевых деталей и прочие изделия, для которых требуется лишь одностороннее покрытие. Оригинальность этого способа заключается в том, что поверхности, не подлежащие покрытию, совершенно не требуют изоляционного покрытия парафиновыми сплавами, лаками или резиновыми чехлами и вместе с тем, находясь в электролите, не покрываются медью. Эта особенность позволяет весьма существенно снизить трудоемкость ручных работ за счет исключения изоляционных операций. Другая особенность процесса заключается в том, что детали не навешивают на катодные штанги и к ним не подводится контакт от источника постоянного электрического тока. Третьей особенностью процесса является его пригодность для всех цианистых и заменяющих цианистые электролитов, не создающих выпадения контактной меди. Особо отмечается его пригодность для всех видов гальванических покрытий при условии, что эти покрытия производятся не из кислых электролитов. Сущность этого способа заключается в том, что покрываемые детали навешивают в щелочной или цианистый электролит на продольные штанги, помещенные между катодными и анодными шинами параллельно им, причем эти штанги изолируют от прямого электрического контакта с источником постоянного тока. Так, например, в качестве такой штанги используют стальную трубу или стержень с натянутой на него резиновой трубкой. Таким образом, штанга воспринимает лишь механическую нагрузку от массы деталей. Завеску деталей на штангу производят посредством изолированных подвесок: проводов с полиэтиленовой изоляцией, винипластовых хомутов, охватывающих детали по непокрываемым участкам, капроновых сеток и прочих изоляционных материалов, стойких в медном электролите. Крепление подвесок к деталям должно осуществляться только по непокрываемым участкам, не допуская касания и даже экранирования

покрываемых поверхностей. Затем на анодные и катодные шины ва: ны навешивают медные электроды. Их форма зависит от конфигурации покрываемых деталей. Так, при покрытии плоских деталей на катодные и анодные шины навешивают листовую медь, используя для этой цели резервные пластинчатые аноды, как это показано на рис. 4, а. Если же детали имеют цилиндрическую форму (б), то внутренний электрод имеет форму трубки или стержня круглого сечения, а наружный электрод изготавливают в форме кольца из листовой меди, concentрически расположенного

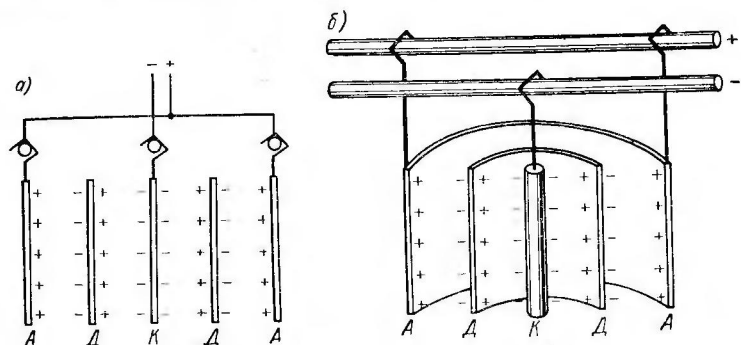


Рис. 4. Схема биполярного способа меднения пластинчатых (а) и цилиндрических (б) деталей (А — анод; К — катод; Д — покрываемая деталь)

вокруг детали и имеющего высоту, равную высоте детали. При включении тока поверхность деталей, обращенная к анодам, заряжается отрицательно и, являясь катодом, покрывается слоем меди. Соответственно, поверхность детали, обращенная к катодам, заряжается положительно, становится анодом и, следовательно, не покрывается медью. Граница покрытия регулируется изменением расстояния между анодом, деталью и катодом. При переключении полюсов соответственно меняются и поверхности покрытия. Процесс меднения можно вести и с нерастворимыми стальными электродами за счет обеднения электролита солями меди. Для осаждения меди требуется более высокое напряжение на шинах ванны, чем при непосредственном контакте.

**Меднение с использованием в качестве контакта более электроотрицательного металла.** Этот процесс, разрабо-

танный и исследованный автором, происходит за счет разности потенциалов покрываемого металла и контактирующего с ним более электроотрицательного металла, например алюминия. Так, меднение стали с алюминиевым контактом происходит в слабощелочном электролите, содержащем комплексные соли меди; например, для меднения стали в цианистом электролите можно принять следующий состав (г/л) и режим работы:

Комплексная соль меди $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ . . . . .	40—50
Цианистый натрий (свободный) $\text{NaCN}$ . . . . .	10—20
Каустическая сода $\text{NaOH}$ . . . . .	10—20
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25

Процесс идет со слабым растворением алюминия в щелочи, что заметно по выделению пузырьков водорода на детали.

Для крупных стальных деталей контакт с алюминием осуществляется в форме проволоочной, елочной или рамочной подвески из алюминия технической чистоты. Для покрытия мелких и крепежных деталей их засыпают в корзинки из перфорированного листового алюминия и периодически перетряхивают для устранения непокрытых участков в точках касания. При покрытии деталей сложного профиля контактирующая проволока должна касаться наиболее трудно покрываемых участков детали: так, при покрытии внутренней поверхности трубок алюминиевую проволоку пропускают сквозь трубку с касанием ее внутренних стенок, как показано на рис. 5. Осажденный слой меди характеризуется равномерностью, малой степенью пористости, светлым розовым цветом свежесажженной меди и высокой прочностью сцепления с покрываемым металлом.

Скорость осаждения меди прямо пропорциональна концентрации каустической соды в электролите и температуре. Из диаграммы, приведенной на рис. 6, видно, что скорость осаждения меди из цианистого электролита в первые часы выше, чем в последующие, что, видимо, следует объяснить образованием рыхлой корки металлической меди, выпадающей на поверхности алюминиевого контакта и снижающей скорость реакции алюминия со щелочью. Для повышения скорости процесса и увеличения толщины слоя меди можно применять также комбинированный метод осаждения. Для этого детали сначала выдерживают в указанном медном цианистом электролите без тока в тече-

ние 0,5—1 ч до получения сплошного равномерного покрытия. Затем включают ток и производят наращивание меди по обычному режиму до заданной толщины. При этом роль алюминиевого контакта в отношении покрытия глубокопрофилированных участков частично сохраняется и при наложении внешнего тока.



Рис. 5. Схема монтрования труб алюминиевой проволокой при контактном меднении внутренней поверхности

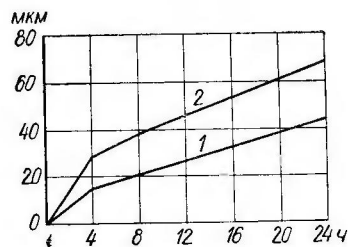


Рис. 6. Диаграмма скорости осаждения меди из цианистого электролита с алюминиевым контактом:  
1 — при 12 г/л NaOH; 2 — при 18 г/л NaOH

ным рисунком сетки из металлического хрома. Готовую матрицу обезжиривают и осаждают на нее из любого

медного электролита слой меди заданной толщины. После отделения готовой сетки матрицу очищают от следов меди протравливанием в азотной кислоте, разбавленной 1:1, после чего осаждение медной сетки может производиться снова.

Количество копий с такой матрицы может достигать до 200 экземпляров.

**Осаждение меди способом электронатирания.** Сущность этого способа заключается в том, что быстрая смена электролита в прикатодном слое позволяет применять весьма большие плотности тока и, следовательно, с большой скоростью производить покрытие. Этот способ получил применение главным образом для исправления отдельных дефектов на крупных деталях, повторное покрытие которых целиком нецелесообразно. Для этой цели дефектный участок располировывают до основного металла так, чтобы на границе перехода не было вздутий и отслаивания покрытия. Дефектную деталь помещают над ванной с выбранным электролитом меднения или на верстаке и подключают ее к источнику постоянного тока в качестве катода. Для этой цели могут быть применены любые электролиты, отобранные из ванны в отдельную емкость. При использовании кислых электролитов для стали покрываемые участки необходимо сначала покрыть никелем этим же способом. В качестве анода в простейшем случае применяют медный стержень с закругленным торцом, на котором закреплен марлевый тампон, смоченный электролитом. Для участков с большей площадью используют специальную щетку, рабочая часть которой состоит из пучка резиновых нитей, закрепленных в спирально свернутой никелевой или свинцовой ленте. Подвод электролита осуществляется непрерывно через полость щетки посредством резиновой трубки, соединенной со сборником электролита. Покрываемую поверхность непосредственно перед покрытием тщательно обезжиривают венской известью, промывают и декапируют. Получаемый при этом слой меди имеет гладкую и полублестящую поверхность.

**Равномерное и ускоренное меднение трубок, стержней и прочих деталей цилиндрической формы.** Его удобно осуществлять в установке, представленной на рис. 7. Установка смонтирована на плите из текстолита или дерева, окрашенного химически стойкой эмалью. Покрываемая деталь размещается в центре цилиндрической ванны вер-

тикально, опираясь на фторопластовый подпятник, и окружается цилиндрическим анодом из листовой меди. Вращение трубчатой детали со скоростью 10—15 об/мин создается приводом от мотора с редуктором, установленного на специальной стойке. Питание постоянным или асимметричным переменным током подается к детали через скользящий контакт.

**Способ холодной спайки деталей.** Сущность способа заключается в гальваническом наращивании меди зазоров между двумя или несколькими металлическими дета-

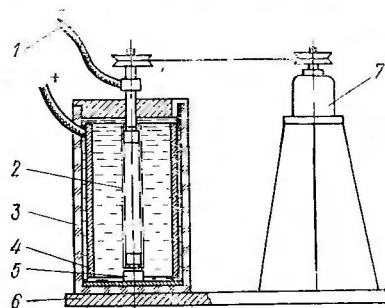


Рис. 7. Установка для равномерного меднения наружной поверхности цилиндрических деталей:

1 — катодный провод со скользящим контактом; 2 — покрываемая деталь; 3 — корпус ванны; 4 — цилиндрический анод; 5 — фторопластовый подпятник; 6 — плата; 7 — электродвигатель с редуктором для вращения детали

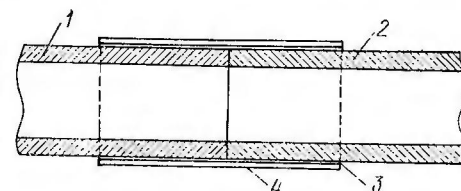
лями. Таким путем могут быть сращены медные детали или детали из любых металлов при условии их предварительного меднения.

Для холодной спайки деталей их предварительно меднят в любом из указанных выше электролитов с толщиной слоя меди не менее 20—30 мкм, после чего сушат и прогревают в вакуум-печи до 600—700° С при разрежении  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., а при отсутствии печи прогревают при 200° С не менее двух часов, после чего проверяют на отсутствие вздутий и отслаивания. Затем детали соединяют по сращиваемым участкам посредством оправки с винтовым зажимом и все поверхности сращиваемых деталей изолируют, оставляя лишь узкие полоски поверхностей, прилегающих к зазору. Ширина этих полосок определяется требованиями прочности и допустимости их на внешней поверхности изделий и в некоторых случаях может отсутствовать полностью. Изоляцию поверхностей производят парафиновым сплавом (см. стр. 30) или перхлорвиниловыми лаками. Затем детали электрообезжиривают, промывают и для удаления окислов протравливают

в серной кислоте, а затем в 3—5%-ной азотной кислоте для активирования поверхности. Протравленные детали промывают и зашвыряют в цианистый медный электролит или в один из приведенных выше щелочных электролитов и меднят с наложением ультразвуковых колебаний с частотой 15—25 кГц и интенсивностью 10—15 Вт/см<sup>2</sup> в течение 1—2 ч. После этого детали промывают, переносят в сернокислый медный электролит и наращивают на них медь до заданной толщины при указанном выше режиме ультразвуковых колебаний. Окончательно готовые детали (рис. 8) контролируют на герметичность спая.

Рис. 8. Схема герметичного соединения деталей методом «холодной спайки»:

1 — алюминий; 2 — сталь; 3 — подслоя никеля; 4 — слой меди



Для меднения сталей типа 0X18H10T без подслоя никеля детали обезжиривают, после чего травят в соляной кислоте плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, добавляя 100 мл азотной кислоты плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> на каждый литр соляной кислоты. Травление ведут при температуре 45° С в течение 5 мин с образованием черного налета [3]. После этого детали переносят в 30%-ный водный раствор азотной кислоты и травят при 70° С в течение 30—60 с. Протравленные детали без промывки переносят в раствор химического меднения, содержащий 60 г/л соляной кислоты и 40 г/л однохлористой меди и выдерживают при 75° С в течение 5 мин. Затем детали промывают в дистиллированной воде при 75° С и гальванически меднят в обычном электролите до получения заданной толщины. Меднение стали 0X18H10T с подслоем никеля сначала осуществляют химической обработкой деталей в электролите, содержащем 200 г/л хлористого никеля и 200 г/л соляной кислоты при температуре 15—25° С в течение 1—2 ч с анодами из никеля, а затем, включив ток, детали гальванически никелируют при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> в течение 1 ч. После нанесения подслоя никеля детали промывают в воде и переносят в стандартный сернокислый электролит меднения с зашвыриванием под током и меднят до требуемой толщины слоя.



## 8. МЕДНЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Меднение алюминия и его сплавов.** Его следует производить в общепринятых электролитах, применяя лишь специальную подготовку. Для сплавов алюминия при отсутствии цианистых медных электролитов наиболее пригодна подготовка поверхности путем анодного оксидирования в ортофосфорной кислоте. Для этого детали монтируют в приспособления и протравливают в 10—15%-ном растворе каустической соды при температуре 60—70°С в течение 1—2 мин. Для деталей, имеющих точные размеры, и для литейных сплавов с высоким содержанием кремния продолжительность травления не должна превышать 10—15 с. После промывки в воде детали осветляют в 10—15%-ном растворе азотной кислоты. При травлении силуминовых сплавов в щелочах удаление черного налета кремния производят в крепкой азотной кислоте с добавкой 40%-ной  $\text{HF}$  или  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  в количестве 2—3% от общего объема. После промывки в холодной проточной воде детали завешивают в электролит, состоящий из ортофосфорной кислоты с концентрацией 250—300 г/л.

Анодная обработка производится при температуре 15—25°С и плотности тока 2—4 А/дм<sup>2</sup> со средней выдержкой 10 мин. Затем детали промывают в воде, завешивают под током в сернокислый медный электролит с общепринятым составом и режимом осаждения (см. стр. 23) и наращивают заданную толщину слоя меди. Для этой же цели можно пользоваться и борфтористоводородным электролитом.

Для алюминия марок А1, АД и пр., а также для сплавов алюминия при наличии цианистых электролитов производят двукратную цинкатную подготовку. Для этой цели первичные операции подготовки производят так же, как и перед оксидированием в фосфорной кислоте, погружая затем детали в цинкатный раствор. Для него принят следующий состав (г/л) и режим обработки:

$\text{Zn}^{++}$ в пересчете на металл	25—30
Каустическая сода $\text{NaOH}$	120—140
Рабочая температура, °С	15—25
Выдержка, с	30—40

При обработке в цинкатном растворе детали непрерывно покачивают. Слой контактного цинка имеет голубой оттенок и должен быть равномерным, без просветов

и пятен. При наличии указанных дефектов процесс подготовки повторяют заново. После цинкатной обработки детали промывают в холодной проточной воде и стравливают контактный слой цинка в 10—20%-ном растворе азотной кислоты в течение 10—20 с. После промывки в холодной проточной воде производят повторную цинкатную обработку в указанном выше растворе, но с выдержкой 8—10 с и также с покачиванием. Детали, промытые в холодной проточной воде, завешивают под током в медный цианистый электролит. Для меднения пользуются общепринятыми составами и режимами, описанными на стр. 12. Определение толщины медных покрытий производят капельным или струйно-периодическим способом с использованием для этого растворов, предусмотренных ГОСТ 16875—71 для медных покрытий по железу. После нанесения меди последующие покрытия никелем, хромом, серебром и другими металлами производят по общепринятым технологическим процессам.

Стравливание забракованных медных покрытий производят в азотной кислоте или путем анодного растворения в электролите для ванн хромирования.

**Меднение магния и его сплавов.** После окончательной механической обработки детали предварительно обезжиривают органическими растворителями, монтируют на подвески и подвергают химическому обезжириванию в слабощелочных растворах, содержащих кальцинированную соду, тринатрийфосфат и жидкое стекло. Возможно катодное обезжиривание в щелочном растворе, содержащем 10—15 г/л каустической соды и 20—25 г/л кальцинированной соды. После промывки в холодной проточной воде детали декапируют, выбирая состав растворов в зависимости от марок сплава. Так, для деформируемых сплавов типа МА1—МА8 рекомендуется декапирование в растворе следующего состава (г/л) при режиме работы:

Хромовый ангидрид $\text{CrO}_3$	180
Натриевая селитра $\text{NaNO}_3$	30
Фтористый кальций $\text{CaF}_2$	25
Рабочая температура, °С	15—25
Продолжительность, мин	До 2

Для литейных сплавов наиболее пригоден 70—80%-ный раствор ортофосфорной кислоты при той же температуре и выдержке. После промывки поверхность деталей

вторично декапируют в следующем растворе (г/л) при режиме работы:

Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ . . . . .	250
Бифторид калия $KF \cdot HF$ . . . . .	100
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Продолжительность, мин . . . . .	До 2

После второго декапирования следует быстрая и усиленная промывка в холодной проточной воде. Затем производят осаждение контактного слоя цинка в растворе:

Сернокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . . . . .	40—45
Пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ . . . . .	180—200
Фтористый калий $KF \cdot 2H_2O$ . . . . .	8—10
Поташ $K_2CO_3$ до pH . . . . .	10—10,5
Рабочая температура, °C . . . . .	70—80
Продолжительность, мин . . . . .	2—4

При погружении деталь надо периодически встряхивать для удаления пузырьков водорода. Толщина слоя контактного цинка при этом достигает 1 мкм. После промывки в холодной проточной воде детали завешивают под током в электролит меднения следующего состава (г/л) при режиме работы:

Цианистая медь $CuCN$ . . . . .	40—45
Цианистый натрий $NaCN$ (общий) . . . . .	50—55
» » $NaCN$ (свободный) . . . . .	5—7
Сегнетова соль . . . . .	45—50
Кальцинированная сода . . . . .	25—30
Каустическая сода $NaOH$ . . . . .	6—8
Рабочая температура, °C . . . . .	65—70

При загрузке деталей в ванну плотность тока повышают до 3—5 А/дм<sup>2</sup> на 20—30 с, после чего снижают до 1,5—2 А/дм<sup>2</sup> и выдерживают при покачивании или встряхивании до получения толщины покрытия 20—25 мкм. Последующее покрытие никелем, хромом или другими металлами производят в общепринятых электролитах.

Удаление забракованных медных покрытий на магнетных сплавах производят в растворе каустической соды с концентрацией 80 г/л и добавкой порошкообразной серы в количестве до 120 г/л. Температура раствора 70—90°С. Затем детали промывают в холодной воде, декапируют в растворе цианистого калия с концентрацией 100 г/л, и процесс повторяют.

**Меднение цинка и его сплавов.** Для меднения литых деталей из цинковых сплавов, широко используемых

во многих отраслях промышленности, необходимо применять специальный технологический процесс подготовки к покрытию. Для этой цели детали вешают на подвески и производят их химическое обезжиривание в слабощелочном растворе следующего состава (г/л) при режиме работы:

Тринатрийфосфат . . . . .	50—60
Кальцинированная сода . . . . .	25—30
Калиевое мыло . . . . .	3—5
Рабочая температура, °C . . . . .	60—70
Выдержка, мин . . . . .	3—5

После промывки в горячей проточной воде детали подвергают анодному пассивированию в течение 1—2 мин в электролите, содержащем 50—70 г/л пирофосфорнокислого натрия  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ . Температура раствора 35—40°С, анодная плотность тока 0,6—1 А/дм<sup>2</sup>. В качестве катодов применяют никелевые пластины. После пассивирования детали промывают в холодной проточной воде и покрывают слоем меди в одном из общепринятых цианистых электролитов. Последующее покрытие никелем, хромом или другими видами покрытий также не имеет специфических особенностей.

**Меднение титановых сплавов типа ВТ-1, ВТ-3.** Меднение производят по следующей схеме: детали обезжиривают органическими растворителями или венской известью, после чего промывают и травят в растворе следующего состава (мл/л) и режима работы:

Азотная кислота $HNO_3$ . . . . .	200
Фтористоводородная кислота $HF$ (40%-ная) . . . . .	20
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Выдержка, мин . . . . .	3—5

После промывки в воде производят вторичное травление в растворе следующего состава (мл) при режиме работы:

Этиленгликоль . . . . .	800
Соляная кислота $HCl$ . . . . .	200
Фтористый цинк $ZnF_2$ . . . . .	100
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Выдержка, мин . . . . .	1—2

Травление производят до образования равномерной черной пленки. Затем детали промывают в холодной проточной воде и меднят в цианистом электролите с содержанием свободного цианистого натрия в пределах  $8 \pm 0,2$  г/л. Для получения покрытий с большой толщиной слоя после

наращивания слоя меди в несколько микрометров детали подвергают отжигу при температуре 450—500° С в течение 10—20 мин, поддерживая во время отжига вакуум до 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. После отжига и декапирования наращивание меди продолжают до заданной толщины.

Для получения слоя меди, не превышающего 10—15 мкм, применяют также травление сплава ВТ-1 в растворе следующего состава (мл) при режиме работы:

Фтористоводородная кислота HF (40%-ная)	10
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15
Вода	90
Рабочая температура, °С	15—25
Выдержка, с	30—60

После травления необходима быстрая и усиленная промывка в холодной проточной воде и завешивание под током в ванну с пирогосфатным электролитом для меднения. Для получения прочного сцепления меди с основным металлом следует применять вакуумный отжиг.

При меднении титановых сплавов для последующей пайки обычными свинцовооловянными или серебряными припоями применяют следующие операции: детали обезжиривают, промывают и травят в смеси, содержащей 120—150 г/л соляной кислоты и 40—50 г/л фтористого натрия без подогрева в течение 10—15 мин, после чего промывают в холодной проточной воде и осветляют в растворе, содержащем 70—80 г/л азотной кислоты и 80—90 г/л фтористого натрия. Осветление производят при подогревании раствора до 60—70° С в течение 10—15 с, после чего детали промывают в воде и закладывают в ванну с технической соляной кислотой без разбавления водой, где и выдерживают без подогрева в течение 2—3 ч для образования гидридной пленки на поверхности деталей, промывают в воде и сушат. Подготовленные по этому способу детали завешивают в один из приведенных выше циапистых электролитов меднения и меднят до получения слоя толщиной не менее 10—15 мкм. Медненные детали сушат и прогревают на воздухе при 200—250° С в течение 2—3 ч или в вакуум-печи при 400—500° С в течение 1 ч. При отсутствии вздутий и отслаивания детали подвергаются спайке.

Для меднения сварных изделий из титана и его сплавов рекомендуется несколько иная технология. Предварительно производится механическая зачистка швов до ме-

талла, после чего детали травят в растворе, содержащем 5% об. фтористоводородной кислоты, 35% серной кислоты и 60% воды. Травление производят при 70° С в течение 20—30 мин, после чего детали без промывки переносят в ванну с электролитом меднения, для которого принят следующий состав (г/л) при режиме работы:

Медный купорос CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	250
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (плотность 1,84 г/см <sup>3</sup> )	50
Фтористоводородная кислота HF	50
Рабочая температура, °С	15—25
Плотность тока D <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	1—2
Выдержка, мин	2—3

После затяжки поверхности деталей тонким слоем меди детали промывают в холодной проточной воде и меднят в обычном сернокислом электролите до получения слоя в 15 мкм. Для проверки качества покрытия медненные детали прогревают, как это указано в предыдущем процессе.

Контактное меднение различных тугоплавких металлов часто применяют для последующей протяжки, штамповки и других целей. Составы растворов, несколько различаясь, имеют общий для всех активный реагент-фторид. Так, для контактного меднения тантала, обезжиренные детали предварительно декапируют в растворе, содержащем 100—150 г/л азотной кислоты и 30—40 г/л плавиковой, в течение 20—30 с, после чего переносят в раствор, имеющий следующий состав электролита (г/л) при режиме работы:

Плавиковая кислота HF 40%-ная	400—500
Сернокислая медь CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60—80
Сернокислое железо FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	30—50
Хлористый натрий NaCl	30—50
Иодистый калий KI	1—2
Рабочая температура, °С	50±10
Выдержка, мин	10±5

Для контактного осаждения меди на титан, цирконий и их сплавы поверхность деталей предварительно активируют в водном растворе азотной кислоты концентрацией 8—12% и плавиковой в количестве 2—4%. Контактное меднение ведут в следующем растворе (г/л) при режиме работы:

Сернокислая медь CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50—100
Уксусная кислота ледяная CH <sub>3</sub> COOH	50—100
Бифторид аммония NH <sub>4</sub> F·HF	4—5
Каустическая сода NaOH	100—200

Сернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	50—70
Рабочая температура, °C . . . . .	30—40
Величина pH . . . . .	4,8—5,2
Выдержка, мин . . . . .	15—20

В некоторых составах для этой же цели вместо сернистой меди применяют борфтористую медь.

**Меднение неметаллических материалов.** Меднение графитовых и угольных электродов легко производят в обычном сернистом электролите на свежезачищенную и активированную поверхность электродов. Для зачистки применяют наждачное полотно мелкой зернистости, после чего покрываемые участки протирают салфеткой, смоченной ректификованным спиртом, и погружают на несколько секунд в 2—3%-ный раствор хлористого олова, пришивая и завешивают в медный сернистый электролит под током. Толщина слоя в каждом частном случае определяется требованиями производства. После меднения детали промывают, сушат и прогревают при 200—250° C на воздухе или при 400—500° C в вакуум-печи для снятия внутренних напряжений.

Меднение фторопласта-4 выполняют в следующей последовательности: покрываемые участки деталей пескоструят, протирают тампоном, смоченным спиртом, и помещают в муфельную печь, подогретую до 350—400° C, на 15—20 мин. В эту же муфельную печь помещают тигель с двуххлористым оловом, пары которого, возгоняясь, создают на поверхности деталей электропроводную пленку. После остывания детали подвергают химическому серебрению из аммиачно-сахарного раствора в течение 1 мин и химическому меднению в растворе медного купороса с добавками формальдегида и других химикатов в течение 10 мин. После затяжки поверхности тонким слоем металлической меди детали переносят в ванну с сернистым медным электролитом и меднят до получения толщины слоя 20—30 мкм.

Меднение отражающего слоя серебра в производстве зеркал производят в целях повышения механической прочности и экономии химически осажденного серебра. Для этого рекомендуется электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	2—5
Сегнетова соль . . . . .	1

Рабочая температура, °C . . . . .	15—20
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1—2
Толщина слоя меди, мкм . . . . .	0,5—1

После промывки и сушки медную поверхность покрывают защитным слоем асфальтового или другого лака. Меднение позволяет вдвое снизить удельный расход серебра в производстве зеркал.

## 9. ДЕКОРАТИВНАЯ ОТДЕЛКА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

В тех случаях, когда меднение является заключительным видом покрытия, улучшение внешнего вида слоя и повышение химической стойкости его производят путем химического или электрохимического полирования. Для этих процессов разработано много составов, которые приведены в выпуске 1 «Библиотечки гальванотехника». Для кратковременной защиты медных покрытий от коррозии детали сразу после покрытия пассивируют в растворах, содержащих 100 г/л хромпика или хромового ангидрида с добавкой 15—20 г/л серной кислоты. Пассивирование производят путем погружения деталей на 10—15 с в указанный раствор с покачиванием или встряхиванием, затем детали промывают в воде и сушат.

Для длительной защиты от коррозии применяют оксидирование. Красивую оксидную пленку синевато-черного цвета с металлическим блеском получают путем химического оксидирования меди и латуни в аммиачном растворе углекислой меди. Для получения бархатистой оксидной пленки глубокого черного цвета используется метод анодного оксидирования меди в растворе каустической соды. Полученная оксидная пленка обладает высокой коррозионной стойкостью. Для придания блеска и повышения защитных свойств оксидированные детали протирают веретенным маслом. Хорошие результаты дает также химическое оксидирование меди в щелочном персульфатном растворе. Подробно об оксидировании меди и медных покрытий см. в выпуске 7 «Библиотечки гальванотехника».

Красивый вид медные и медненные изделия приобретают после электрохимического травления их поверхности по способу, предложенному А. Ш. Валеевым. Получение рельефной травленной поверхности, сходной с морозными узорами, основано на анодном травлении изделий в специальных электролитах. Так, для медных покрытий тол-



щиной 25—30 мкм, осажденных из сернокислого электролита, предложен следующий состав (% по массе) и режим обработки:

Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ (плотность 1,74 г/см <sup>3</sup> )	90
Ацетон $CH_3COCH_3$ . . . . .	10
Рабочая температура, °С . . . . .	80
Начальная плотность тока $D_a$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	3—4
Выдержка, мин . . . . .	30—40

Электролит требует проработки с анодным растворением медных покрытий в количестве 10—12 А·ч на 1 л электролита.

При включении тока для обработки деталей наблюдается постепенное падение плотности тока в течение 1—1,5 мин за счет повышения напряжения от 0,5—1 до 2 В; затем напряжение падает, а к концу процесса постепенно повышается до 2,5—3 В. Величина узоров, образующихся в форме розеток, доходит до 10 мм.

Металл катодов не влияет на характер обработки. Корректирование электролита производится главным образом ацетоном. Для листовой меди состав электролита (% по массе) и режим обработки изменяются:

Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ (плотность 1,74 г/см <sup>3</sup> )	95
Ацетон $CH_3COCH_3$ . . . . .	5
Рабочая температура, °С . . . . .	60
Начальная плотность тока $D$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	3—5
Выдержка, мин . . . . .	15—30

Электрический режим обработки самопроизвольно меняется, как это указано ранее, с конечным повышением напряжения до 3—3,5 В. При последующем никелировании или другом виде покрытия рельефность узора сохраняется.

Патинирование медных изделий и гальванопластических медных копий, придающее им античный вид, осуществляется посредством многих составов. Так, например, красивые темные оттенки получают при погружении в раствор или нанесении кистью или распылителем раствора следующего состава (г/л):

Азотнокислая медь $Cu(NO_3)_2$ . . . . .	25
Аммиак $NH_4OH$ 25%-ный . . . . .	50
Уксусная кислота $CH_3COOH$ . . . . .	0,5—1
Хлористый аммоний $NH_4Cl$ . . . . .	25

Для получения густых тонов раствор наносят несколько раз. Для отделки медных деталей в яркий золотистый цвет применяют раствор, состоящий из следующих компонентов (г/л) при режиме работы:

Гипосульфит $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . . . . .	220—240
Уксуснокислый свинец $Pb(CH_3COO)_2$ . . . . .	20—25
Лимонная кислота . . . . .	25—30
Рабочая температура, °С . . . . .	15—20
Выдержка, мин . . . . .	1—2

Катодное окрашивание деталей из медных сплавов в разные цвета производят в электролите следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислая медь $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . . . . .	40—45
Виннокислый калий . . . . .	40—50
Каустическая сода $NaOH$ . . . . .	20—30
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	0,02

Обработку ведут при напряжении не выше 1 В в течение 5—8 мин в зависимости от требуемого цвета окраски. Затем детали промывают в холодной проточной воде и подвергают восстановительной катодной обработке в электролите, где на катоде выделялся бы только водород, например в растворе кальцинированной или каустической соды с концентрацией 30—40 г/л при плотности тока 0,5—0,7 А/дм<sup>2</sup> в течение 10—15 с. После промывки в воде детали снова завешивают для катодной окраски в первичный электролит с медным купоросом и выдерживают при том же режиме несколько минут.

Для удаления слоя меди с забракованных деталей наилучшие результаты дает растворение меди в хромовоаммонийном электролите, который практически не действует на сталь. Его состав (г/л) и режим растворения приведены ниже:

Хромовый ангидрид $CrO_3$ . . . . .	200—300
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$ . . . . .	50—100
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Плотность тока $D_a$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	8—10

Катодами служат свинцовые пластины.

## II НИКЕЛИРОВАНИЕ

### 10. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАЗНАЧЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Никель — металл серебристо-белого цвета. Его плотность  $8,9 \text{ г/см}^3$ , а температура плавления  $1452^\circ \text{С}$ . Микротвердость гальванически осажденных никелевых покрытий зависит от состава электролита и может колебаться от  $200\text{—}300$  до  $700\text{—}800 \text{ кгс/мм}^2$  за счет введения добавки фосфора в состав покрытия. После термообработки никелевых покрытий, содержащих фосфор, микротвердость их возрастает до  $900\text{—}1000 \text{ кгс/мм}^2$  и выше, приближаясь к твердости блестящего хромового покрытия. Никель, как и сталь, обладает магнитными свойствами. Никелевые покрытия имеют пониженную пластичность, но после отжига при  $900^\circ \text{С}$  пластические свойства значительно улучшаются.

Никелевые покрытия хорошо полируются до зеркального блеска и приобретают красивую декоративную внешность, стойкую во времени благодаря образованию тончайшей поверхностной пассивной пленки. В зависимости от температуры и продолжительности нагрева поверхность никелевых покрытий при высоких температурах покрывается твердой и эластичной пленкой окиси никеля  $\text{NiO}$  с изменением оттенков от желтого и фиолетового до темно-зеленого. Вследствие своей пассивности никель обладает коррозионной стойкостью в растворах ряда органических кислот и минеральных солей. Он устойчив в растворах щелочей при всех концентрациях и температурах.

Никель с атомной массой 58, 69 обладает переменной валентностью 2 и 3, имеет электрохимический эквивалент, равный  $1,095 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}$ ; его стандартный потенциал равен  $-0,25 \text{ В}$ . В гальванической паре никель—железо он, как более электроположительный металл, в атмосферных условиях и в некоторых агрессивных средах является катодом по отношению к железу и, следовательно, электрохимически не может защищать железо от коррозии. Являясь главным образом защитно-декоративным покрытием, никель способен надежно защищать железо от коррозии лишь при условии полной беспористости покрытия.

Поэтому никелирование как защитно-декоративное покрытие применяют обычно с подслоем меди.

Гальванические покрытия всегда обладают известной пористостью, поэтому для получения беспористых покрытий применяют последовательное осаждение нескольких слоев одного и того же или других металлов. У таких многослойных покрытий поры каждого слоя обычно не совпадают с порами соседних слоев, как это показано на рис. 9. Кроме того, многослойные покрытия позво-

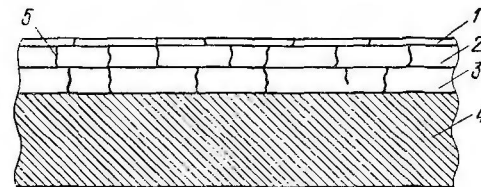


Рис. 9. Многослойное покрытие медь—никель—хром:  
1 — хром; 2 — никель; 3 — медь; 4 — сталь (основа); 5 — поры

ляют весьма существенно снизить расход никеля за счет более дешевой меди.

Кроме защитно-декоративного назначения никелирование получило широкое применение в химической промышленности для защиты рабочих поверхностей оборудования от воздействия различных агрессивных сред. В этих случаях толщина осажденного никеля без подслоя меди достигает  $0,20\text{—}0,30 \text{ мм}$ . При защитном покрытии хирургических инструментов никелирование также производится без подслоя меди с толщиной покрытия  $9\text{—}12 \text{ мкм}$ . В пищевой промышленности никель может заменить покрытие оловом. Высокая твердость и износостойкость никелевых покрытий используется в полиграфической промышленности для повышения стойкости клише и стереотипов, для покрытия медных матриц при изготовлении грампластинок, для мерительного инструмента и особенно для деталей, эксплуатируемых в условиях сухого трения.

Толщина никелевых покрытий на различных металлах предусмотрена ГОСТ 9791—61 и ОМТРМ 7382-001—67.

## 11. ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные материалы, применяемые при составлении и корректировании никелевых электролитов, приведены в табл. 6.

Таблица 6. Материалы для электролитов никелирования

Наименование и характеристика	Назначение	Состав, примеси
Никель сернокислый технический $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 2665—73) — кристаллы темно-зеленого цвета с растворимостью без подогрева до 300 г/л	Основной компонент при составлении сернокислых электролитов никелирования	Сорт НС-3 содержит не более 0,001% цинка, не более 0,05% железа и не более 0,01% меди. Тара — деревянные барабаны и бочки
Сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 6318—68) — бесцветные кристаллы с растворимостью без подогрева более 400 г/л	Для повышения электропроводности сернокислых никелевых и других электролитов	Содержит не менее 96% водного сульфата натрия; вредных примесей нет. Тара — деревянные ящики
Магний сернокислый технический $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4523—67) — белые кристаллы с растворимостью в воде без подогрева более 300 г/л	Для повышения электропроводности сернокислых никелевых электролитов и эластичности покрытия	Молекулярная масса 246, плотность 1,68 г/см <sup>3</sup> . Содержит не менее 99% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; вредных примесей нет
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ (ГОСТ 13830—68) — белые кристаллы с растворимостью в воде до 270 г/л (соль поваренная пищевая)	Для активного растворения никелевых анодов в сернокислых электролитах для никелирования	Содержит не менее 97,5% хлористого натрия; вредных примесей нет
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4038—74) — кристаллы светло-зеленого цвета с растворимостью до 400 г/л	Для активного растворения никелевых анодов в некоторых электролитах никелирования	6-водный хлористый никель содержит на 20% больше никеля, чем сернокислый: сорт ч. д. а. и ч.

Продолжение табл. 6

Наименование и характеристика	Назначение	Состав, примеси
Фтористый натрий технический $\text{NaF}$ (ГОСТ 2871—75) — белые кристаллы с низкой растворимостью в воде	Для активного растворения никелевых анодов в некоторых электролитах никелирования	1-й сорт содержит не менее 84% фтористого натрия; допустима замена на сорт ч. (ГОСТ 4463—66)
1,5-дисульфонафталиновой кислоты натриевая соль (МРТУ 609-2931—66) непрозрачная светлая масса с розовым оттенком; растворима в воде	Применяется в качестве блескообразователя как добавка в электролиты никелирования	Перед введением в электролит усредняется до нейтральной реакции щелочью
Порошкообразный каолин (ТУ 21-7-48—71)	Вводится в никелевый электролит для процесса «никель-сил»	—
Сахарин пищевой $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}$ (ГОСТ 2150—43) — белый или слегка желтоватый порошок	Применяется в качестве одной из составных частей блескообразователя	Молекулярная масса 183; содержит сахарина не менее 92%; температура плавления 219°С. Тара — стеклянные банки от 1 до 5 кг или коробки
Формалин $\text{CH}_2\text{O}$ (ГОСТ 1625—75) — бесцветная жидкость с резким запахом		Молекулярная масса 30; 1 и 2-й сорт содержат не менее 40% $\text{CH}_2\text{O}$ . Тара — стеклянные бутылки до 40 л или железные бочки
Хлорамины Б (МРТУ 6-09-3177—66) — белый кристаллический порошок со слабым запахом хлора		Содержит влаги не более 20% и активного хлора не менее 30%. Тара — фанерные барабаны по 50 кг

Продолжение табл. 6

Наименование и характеристика	Назначение	Состав, примеси
1,4-бутиндиол $C_4H_8O_2$ (ТУ 64-5-35—69); выпускается в виде 30—35%-ного водного раствора	Применяется в качестве одной из составных частей блескообразователя	Маслянистая жидкость желтого цвета со слабым запахом и плотностью $1,06 \text{ г/см}^3$
Фталимид $C_8H_5O_2N$ (ТУ МХП 46—51) — белый рыхлый кристаллический порошок с растворимостью в воде до 0,4 г/л, в спирте до 50 г/л		Молекулярная масса 147,1; температура плавления $236^\circ \text{C}$ ; сорт ч.; содержит 97% основного вещества
Перекись водорода $H_2O_2$ (ГОСТ 177—71) — бесцветная жидкость медицинская и техническая; концентрация до 40%; создает ожоги тела и рук	В виде 3%-ного раствора применяется для устранения пittingа. По ТУ МХП от 281—54 выпускается 3%-ной концентрация по 0,5 л	Концентрация от 27,5 до 31%. Тара для медицинской промышленности — стеклянные бутылки до 20 л, для технической — алюминиевые бочки
Аноды никелевые горячекатаные. Марки НПА-1 и НПА-2 и непассивирующиеся марки НПАН (ГОСТ 2132—58)	Прямоугольные выпускаются толщиной 4—12, шириной 100—250 и длиной 400—1500 мм; овальные имеют сечение $80 \times 35$ и длину 400—1200 мм	Плотность $8,8 \text{ г/см}^3$ ; температура плавления $1452^\circ \text{C}$ ; содержит не менее 99,5% никеля и кобальта; не более 0,25% железа; не более 0,02% серы и не более 0,10% меди
Аноды никелевые марки Н1 (ТУ 48-21-5046—72)	Квадратные куски размером $25 \times 25 \times 5$ для титановых анодных рам	—

Кроме указанных химикатов в состав никелевых электролитов входят борная и фтористоводородная кислоты, характеристика которых приведена на стр. 9. Для внутренних анодов применяют никелевую проволоку

марок НП-0, НП-1 и НП-2 диаметром от 1 до 12 мм. Характеристика проволоки приведена в ГОСТ 2179—59.

Как указывалось ранее (см. стр. 10), применение никелевых анодов в виде кусочков, нарезанных размерами  $25 \times 25 \times 5$ , считается наиболее эффективным методом ведения анодного хозяйства. Кусочки никеля помещают в плоские анодные рамки из полосового титана (см. рис. 1) со стенками из перфорированной пластмассы. Этим обеспечивается наибольшая поверхность анодов и их полное использование.

## 12. СЕРНОКИСЛЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Во всех отраслях промышленности этот вид электролитов получил широкое распространение, поэтому они являются наиболее изученными и для них существует большое количество составов и режимов осаждения, предназначенных для различных условий эксплуатации. Все эти электролиты характеризуются значительными величинами катодной и анодной поляризации. При этом на величину этой поляризации, а следовательно, на структуру и физико-химические свойства никелевых покрытий большое влияние оказывают и состав электролита, и выбранный режим осаждения. Так, чем выше температура электролита, тем ниже величина поляризации, тем крупнее кристаллы в покрытии, тем хуже его механические свойства. Весьма большое значение для электролиза имеют и величины pH. При низких значениях pH процесс выделения водорода становится все более значительным, вплоть до полного прекращения осаждения никеля. Высокие значения pH приводят к осаждению хрупких, темных и шероховатых покрытий. При этом имеет место защелачивание прикатодного слоя электролита, приводящее к совместному осаждению зеленой пленки основных гидратированных солей никеля.

Сернокислые электролиты весьма чувствительны к отклонениям от принятого режима и к наличию посторонних примесей, поэтому при эксплуатации этих электролитов необходимо соблюдать следующие обязательные правила.

1. Ванны никелирования к моменту загрузки деталей должны быть полностью подготовлены. Катодные и анодные штанги должны быть тщательно вычищены, исправ-

ность ресотатов и амперметров должна быть проверена, а системы перемешивания и фильтрации, если таковые имеются, должны быть включены.

2. Корректирование электролитов по составу и величине pH во время процесса покрытия исключается.

3. Загрузку деталей следует производить быстро, при включенном токе с постепенным повышением силы тока до заданных величин.

4. Выключение тока в процессе никелирования или изъятие подвесок из ванны для осмотра приводят к отслаиванию покрытия.

5. Поворачивание деталей в приспособлениях для перемещения точек контакта и прочие исправления в расположении деталей в ванне следует производить только в резиновых перчатках, так как в местах касания деталей незащищенными руками образуются непокрытые участки.

6. Для удаления налета масел, ворсинок и прочих посторонних частиц с поверхности никелевого электролита ванны необходимо оборудовать автоматическим фильтрующим устройством или периодически снимать налет сеткой из марли или другими приспособлениями. Пластинчатые аноды должны быть предварительно очищены от шлама стальными щетками, заключены в чехлы из льняной или другой химически стойкой ткани и погружены в электролит так, чтобы их подвесные крюки не касались электролита даже при перемешивании.

7. Внутренние аноды должны быть в чехлах из льняной ткани, а места их электрического контакта с проводником не должны касаться электролита.

8. Для подвесных крюков к анодам и проводников к внутренним анодам не следует применять медь, так как при анодном растворении медь загрязняет электролит. В таких случаях лучше использовать железо, электроизолированное пластмассой.

9. Нормальное соотношение площади анодов и площади покрываемых деталей должно быть не менее 2 : 1.

Переходя к выбору состава электролитов следует указать, что основным компонентом серноокислых электролитов является серноокислый никель. Концентрация его колеблется от 60—70 до 300—400 г/л. Если принятая концентрация серноокислого никеля не превышает 150—200 г/л, то в электролит вводят соли, повышающие его электропроводность. Для этой цели применяют серно-

кислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или серноокислый магний  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , способствующие получению пластичных никелевых покрытий.

В качестве буферных соединений, создающих устойчивость pH обычно применяют борную кислоту, но возможно применение и других, более дешевых соединений, например уксуснокислого натрия. Для электролитов с низким значением pH более эффективны добавки буферных соединений в виде  $\text{NaF}$ ,  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  и других фторидов. Для улучшения растворимости никелевых анодов в электролиты вводят активаторы  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , а иногда  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Все компоненты растворяют отдельно, фильтруют или декантируют и сливают в ванну никелирования. Затем ванну доливают водой до расчетного уровня, проверяют pH и приступают к эксплуатации.

В табл. 7 приведены составы и режимы работ для нескольких наиболее применяемых электролитов.

Т а б л и ц а 7. Составы и режимы работы серноокислых электролитов

Компоненты электролита (г/л)	Номер электролита			
	1	2	3	4
Серноокислый никель	70—75	140—150	280—300	400—420
» натрий	40—50	40—50	—	—
» магний	—	25—30	50—60	—
Борная кислота	20—25	20—25	25—30	25—30
Хлористый натрий	5—10	5—10	3—5	—
Фтористый »	—	—	2—3	2—3
Режим осаждения	Номер электролита			
	1	2	3	4
Температура электролита, °C	15—25	20—35	30—40	50—60
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	0,5—1	0,8—2	2—4	5—10
Величина pH	5,6—5,8	5,0—5,5	3—5	2—3
Кагодный выход по току, %	95	90—95	90	85—90
Перемешивание	— +	— +	+	+
Непрерывное фильтрование	—	—	— +	+
Примечание. Знак + означает применение, знак — — означает необязательное применение, — означает отсутствие применения.				



Указанные электролиты устойчивы в работе и при их правильной эксплуатации и систематической очистке от вредных примесей могут использоваться в течение нескольких лет без замены. Корректирование их состава по содержанию основных компонентов производится главным образом вследствие потерь электролита при уносе его покрываемыми деталями. Эти потери зависят от концентрации электролита, конфигурации деталей и аккуратности работающих. Для деталей, покрываемых на подвесках, удельные нормы потерь электролита на унос находятся в пределах 120—200 мл электролита на 1 м<sup>2</sup> площади покрываемых деталей, а для мелких деталей, покрываемых в колоколах и барабанах, составляют от 220 до 370 мл/м<sup>2</sup>.

Для последних наиболее пригоден электролит № 2, указанный в табл. 7; остальные электролиты этой таблицы применяются при покрытии деталей на подвесках, и выбор электролита для них определяется заданной толщиной слоя, программой цеха и необходимой скоростью наращивания.

При пользовании электролитами, содержащими фтористый натрий, непрерывное фильтрование их затрудняется засорением фильтровальной ткани коллоидными сгустками фторидов, содержащих продукты их гидролиза при высоких значениях pH. Для устранения этого явления следует поддерживать возможно более низкое значение pH или вводить фтористые соединения в виде борфтористоводородных солей.

Никелевые электролиты весьма чувствительны к понижению температуры и при снижении ее до +10°С фактически непригодны для эксплуатации. Для ускорения процесса и повышения качества покрытий ванны оснащают автоматическими устройствами для покачивания катодных штанг, очистки зеркала электролита, непрерывного перемешивания и фильтрования. Ускорение процесса и улучшение качества покрытия возможны также при помещении деталей в ультразвуковое поле. Скорость наращивания никеля определяется по табл. 8.

Подвески для деталей следует покрывать изоляционным слоем по всей поверхности, кроме подвесных крючков. В качестве изоляционных материалов применяют резину, эбонит, эпоксидные смолы, перхлорвиниловые лаки и фторопласт. Слой изоляции должен герметично прилегать

Таблица 8. Скорость осаждения никеля

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Скорость осаждения никеля (мкм/ч) при выходе по току, %					
	50	60	70	80	90	95
0,5	3,1	3,7	4,4	5,0	5,6	5,9
1,0	6,3	7,4	8,7	10,0	11,2	11,8
2,0	12,5	14,9	17,6	20,0	22,4	23,6
3,0	18,8	22,3	26,2	29,9	33,6	35,4
4,0	25,1	29,8	34,9	39,9	44,8	47,2
5,0	31,4	37,2	43,7	49,8	56,0	59,0
10,0	62,8	74,4	87,3	99,7	112,0	118,0

к стволу подвески, как показано на рис. 10, б. Недопустима изоляция резиновыми трубками, изображенная на

Рис. 10. Электроизоляция подвесок: а — неправильный способ — трубками; б — правильный способ — герметичная заливка; в — подвеска из пластмассы со сменным проволочным контактом

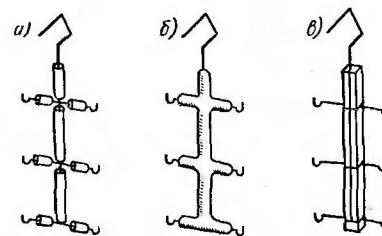


рис. 10, а. Проста и экономична подвеска со стволом из бакелитизированной фанеры или винипласта, указанная на рис. 10, в.

Корректирование никелевых электролитов заключается в поддержании постоянства их состава. Так добавление хлоридов, серноокислого никеля и борной кислоты производят на основании химического анализа электролита. Систематическое повседневное корректирование электролитов состоит в поддержании величины pH, которая может изменяться даже в течение одной рабочей смены. Корректирование производят добавлением 3%-ного раствора NaOH или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при интенсивном перемешивании электролита, которое продолжают после корректирования еще 30—40 мин. Определение pH с высокой степенью точности производят потенциметрически с хингидронным электродом. Менее точные, но быстрые определения вы-

полняются с помощью индикаторных бумаг. Существуют приборы и для автоматической регистрации и корректирования pH.

К корректированию электролита относятся также удаление примесей железа и меди, а также меры по устранению водородной пористости никелевых покрытий — питтинга, виды которого и схема образования представлены на рис. 11 и 12. Сравнительно реже приходится удалять примеси цинка. При наличии железа более

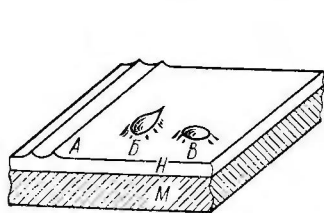


Рис. 11. Типичные виды питтинга: А — непрерывное скопление пузырьков водорода; Б — грушевидная форма питтинга; В — сферический питтинг; Н — слой никеля; М — основной металл

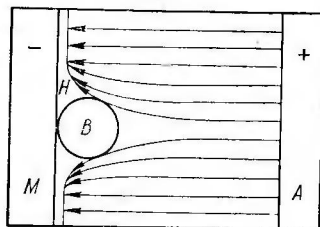


Рис. 12. Схема образования питтинга: А — никелевый анод; М — покрываемый металл; В — пузырек водорода; Н — слой никеля

0,1 г/л электролит подкисляют до pH 3,5—4,0, нагревают до 50—60° С и перекисью водорода окисляют закисное железо в окисное при интенсивном перемешивании сжатым воздухом. Окисленное железо осаждают в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , подщелачивая электролит до pH 6,0. С осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  адсорбируются и органические примеси. Осадок фильтруют, после чего электролит подкисляют до рабочей величины pH и приступают к его эксплуатации. При повышении содержания меди сверх 0,02 г/л электролит подкисляют до pH 2,5—3 и прорабатывают при низкой плотности тока (до 0,1 А/дм<sup>2</sup>) в течение нескольких часов со «случайными» катодами. Обычно удаление железа и меди производят последовательно.

Быстрое и полное удаление меди происходит также при фильтровании электролита через слой порошкообразного металлического никеля. При этом медь контактно осаждается на никеле в форме рыхлого металлического

Таблица 9. Неполадки при никелировании, их причины и способы устранения

Характер неполадок	Возможные причины	Способы устранения
Никель на деталях не осаждается; усиленно выделяется водород	Мала величина pH электролита (слишком кислый электролит)	Проверить pH и откорректировать его 3%-ным раствором NaOH
Никель на деталях не осаждается. Детали покрываются черным мажущим налетом	1. Мала величина $D_K$ 2. Низкая температура электролита 3. Неправильное включение полюсов на ванне 4. Наличие солей азотной кислоты в электролите	1. Повысить $D_K$ 2. Подогреть электролит до 18—25° С 3. Проверить и переключить полюса 4. Проработать или сменить ванну
Частичное покрытие деталей никелем при хорошем качестве покрытия	1. Недостаточное обезжиривание деталей 2. Детали взаимно экранируются на подвеске 3. Неправильное расположение анодов или нарушение контакта отдельных анодов 4. Отсутствие контакта подвески со штангой	1. Повторить операции подготовки 2. Изменить расположение деталей 3. Улучшить контакт и расположение анодов 4. Улучшить контакт подвески со штангой
Покрытие имеет желтый оттенок, а на кромках деталей возможно образование зеленых гидратов окиси никеля	1. Высокое значение pH (щелочной электролит) 2. Чрезмерно высокая плотность тока $D_K$	1. Проверить pH и подкислить электролит 3%-ным раствором серной кислоты 2. Снизить $D_K$ или сделать усиленное перемешивание электролита
Малая скорость осаждения никеля	Низкая температура электролита	Подогреть электролит до 18—25° С

Продолжение табл. 9

Характер неполадок	Возможные причины	Способы устранения
Аноды покрыты коричневой или черной пленкой	1. Высокая плотность тока $D_a$ 2. Мала концентрация NaCl	1. Уменьшить $D_a$ тока, увеличив поверхность анодов 2. Добавить 2—3 г/л NaCl
Никель имеет нормальный оттенок и эластичность, но отслаивается	1. Плохая подготовка к покрытию 2. Прекращение подачи тока или изменение плотности тока	Удалить никель анодным растворением $H_2SO_4$ и повторить покрытие (см. стр. 96)
Слой никеля блестящий с продольными трещинами	Накопление в электролите солей железа более 0,1 г/л	Подкислить электролит; ввести $H_2O_2$ ; нагреть и перемешать; защелочить до pH 6 и отфильтровать
Никель имеет серый оттенок, плохо полируется, аноды без тока покрываются медью	Накопление в электролите солей меди более 0,02 г/л	Подкислить электролит и проработать его при низкой плотности тока
Появление черных или коричневых полос или общее потемнение покрытия	Загрязнение электролита солями цинка	Добавить известкового молока или мела до pH 6,1—6,3 и отфильтровать осадок
Отслаивание никеля в виде мелких блестящих чешуек, легко осыпающихся от прикосновения	1. Слишком кислый электролит и высокая $D_k$ 2. Низкая концентрация $NiSO_4$ при большом содержании проводящих солей	1. Подщелочить электролит и снизить $D_k$ 2. Добавить $NiSO_4$
Шероховатость и высокая пористость никеля	Электролит загрязнен взвешенным анодным шлаком и прочими механическими примесями	Отфильтровать электролит и надеть на аноды чехлы из льняной ткани

Продолжение табл. 9

Характер неполадок	Возможные причины	Способы устранения
Образование питтинга	Загрязнение электролита органическими примесями	Подкислить электролит, добавив $H_2SO_4$ , и снова довести pH до рабочей величины
Никелевое покрытие хрупкое и блестящее	Загрязнение электролита органическими соединениями	Удалить примеси дробленным древесным углем марки БАУ
Образование шероховатых покрытий и дендритов на краях деталей (при нормальном составе электролита)	1. Высокая плотность тока $D_k$ 2. Чрезмерно продолжителен процесс никелирования	1. Снизить $D_k$ 2. Ввести полирование и промежуточный подслои меди

налета. Цинк, занесенный в электролит в количестве 0,01 г/л, осаждают, добавляя взмученный мел или гашеную известь до получения pH 6,1—6,3. Осаждение ведут при интенсивном перемешивании. При этом осаждаются примеси железа и меди и частично соли никеля.

Для устранения питтинга электролит подкисляют до значения pH 3,5—4,0 и при сильном перемешивании приливают 3—5 мл/л 3%-ного раствора перекиси водорода. После этого электролит перемешивают в течение 1—2 ч, подщелачивают до рабочего значения pH и приступают к работе. При этом корректировании целесообразно проводить и удаление железа и, наоборот, методика удаления железа предусматривает одновременно и устранение питтинга.

Для устранения питтинга и удаления всяких органических примесей в электролит вводят измельченный древесный уголь из расчета 2—3 г/л, выдерживая его в ванне при перемешивании в течение одной смены.

Важнейшие неполадки, встречающиеся при эксплуатации сернокислых электролитов, приведены в табл. 9.



### 13. ЭЛЕКТРОЛИТЫ БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

При никелировании, имеющем своей целью защитно-декоративную отделку изделий, никель должен иметь зеркально блестящую поверхность.

Механическое полирование, применяемое для этого, является трудоемкой операцией и требует высокой квалификации рабочих. Кроме того, при полировании никелевых покрытий безвозвратно теряется слой никеля толщиной 2—3 мкм. Поэтому широкое применение получили электролиты блестящего никелирования содержащие различные блескообразователи. Так, из неорганических соединений некоторое применение для этой цели получили сернокислые соли кобальта и кадмия. Несмотря на простоту получения и равномерный блеск покрытий добавки кобальта нецелесообразны вследствие их высокой стоимости. Добавка хлористого или сернокислого кадмия 0,03—0,10 г/л применяется при покрытии крепежных деталей в колокольных и барабанных ваннах. Наилучшие результаты получаются при введении их за 1—2 ч до выгрузки деталей. Действие кадмиевых добавок непродолжительно и не превышает 8—10 ч при непрерывной загрузке ванн.

Много лет тому назад широкое применение получили электролиты с добавками органических блескообразователей в виде натриевых солей сульфированного нафталина. Большое распространение получил электролит следующего состава (г/л), разработанный Н. Т. Кудрявцевым, при режиме работы:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200—300
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	25—30
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ . . . . .	3—15
Фтористый натрий $\text{NaF}$ . . . . .	4—6
Натриевая соль 1,5-нафталиндисульфокислоты . . . . .	2—4
Формалин . . . . .	1—1,5
Рабочая температура, °C . . . . .	20—30
Величина pH . . . . .	5,8—6,3
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1—2
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	95—96

При перемешивании электролита плотность тока может быть повышена до 4—5 А/дм<sup>2</sup>.

В зависимости от качества блескообразователя электролит иногда требует предварительной проработки для получения покрытий с наибольшим блеском. Электролит

сохраняет способность к образованию блестящих покрытий в течение длительного времени без дополнительных добавок блескообразователя. После добавления в электролит блескообразователя раствор следует прогреть или прокипятить. Рекомендуется прогревать электролит перед добавкой в него блескообразователя.

Из неполадок, характерных для электролитов блестящего никелирования, следует отметить матовость в средней части деталей при удовлетворительном блеске на их кромках. Это явление может иметь место при недостатке блескообразователя, а также при низкой плотности тока.

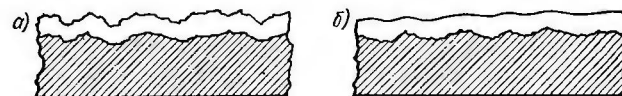


Рис. 13. Схема гальванического осаждения никеля: а — из обычного электролита; б — из электролита с выравнивающими добавками

Блеск в средней части деталей с темным покрытием на кромках получается при высокой плотности тока  $D_K$ , а также в защелоченном электролите при низких температурах. Общее отсутствие блеска может быть связано с недостатком блескообразователя или с присутствием в электролите солей меди и цинка. Удаление меди, цинка и железа, а также устранение прочих неполадок производятся, как это указано для сернокислых электролитов (стр. 63).

Являясь старейшим из электролитов блестящего никелирования, он имеет ряд недостатков: неравномерность блеска, хрупкость покрытий и отсутствие выравнивающего эффекта. В связи с этим был разработан ряд электролитов, лишенных указанных недостатков и обладающих способностью выравнивать всякие риски и шероховатость покрываемой поверхности, как это показано на рис. 13. Например, сотрудниками института химии и химической технологии АН ЛитССР на основе 1,4-бутиндиола разработан электролит, обладающий бесспорными преимуществами перед остальными. На ряде предприятий его состав подвергся производственной переработке. Так, на предприятиях киевской промышленности и на Волж-

ском автомобильном заводе получил распространение следующий состав (г/л) при режиме работы:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280—300
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50—60
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	30—40
1,4-бутиндиол (35%-ный раствор), мл/л	0,2—0,3
Сахарин	1,2—1,5
Фталимид	0,08—0,12
Рабочая температура, °C	50—60
Величина pH	4,2—4,8
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	4,5—5,0

Электролит подвергается энергичному перемешиванию сжатым воздухом. Аноды марки НПАН заключают в чехлы из ткани «хлорин» или применяют аноды марки НІ в ку-сочках размерами 25×25×5.

На многих заводах приняты несколько измененные состав (г/л) и режим работы указанного электролита:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250—300
Хлористый натрий NaCl	10—15
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	30—40
1,4-бутиндиол (35%-ный), мл/л	1,0—1,5
Хлорамин Б	2—2,5
Формальдегид (40%-ный), мл/л	0,01—0,03
Моющая жидкость «Прогресс» или препарат ОС-20	0,003—0,005
Рабочая температура, °C	45—60
Величина pH	4,5—5,5
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	3—5
Выход по току $\eta_k$ , %	95

Непрерывное перемешивание электролита сжатым воздухом, непрерывное фильтрование и селективная очистка являются обязательными. Никелевые аноды навешивают в чехлах из ткани «хлорин» артикул 2089 или «бельтинг» артикул 2030 (ГОСТ 332—69).

При составлении электролита сернокислый никель, хлористый натрий и борную кислоту растворяют в воде при температуре 80—90°С после чего в раствор вводят 1—2 г/л активированного угля марки БАУ (ГОСТ 6217—74); иногда допускается активированный уголь марки КАД. Электролит с углем перемешивают сжатым воздухом в течение 3 ч, дают отстояться не менее 12 ч. Затем электролит подвергают селективной очистке. Для этой цели величину pH электролита доводят до 5,0—5,5, электролит подогревают до 45—50°С и вводят

в него до 2 г/л марганцевокислого калия или до 2 мл/л 3%-ного раствора перекиси водорода и фильтруют. Этими операциями достигается удаление органических примесей, железа и частично цинка.

Для очистки от меди и следов цинка электролит подкисляют до pH 2,5—3,0, навешивают «случайные» катоды из листовой рифленой стали и прорабатывают его при температуре 45—50°С и перемешивании сжатым воздухом. Проработка идет при напряжении 0,8—1,0 В  $D_k = 0,1 \div 0,2$  А/дм<sup>2</sup> до получения светлых покрытий, на что требуется обычно 2—3 смены. В очищенный электролит вводят блескообразователи, корректируют pH и приступают к эксплуатации.

Корректирование электролита по основным компонентам производится на основании анализов. Для добавки блескообразователей обычно принимают следующий график: 1,4-бутиндиол вводят 1 раз в смену по 0,13 мл/л; формальдегид также вводят 1 раз в смену по 0,02 мл/л, а хлорамин Б-1 раз в неделю по 0,5 г/л. Добавки сахараина и фталимида производят два раза в неделю. При селективной очистке электролита следует учитывать, что предельное содержание солей меди, цинка, свинца и кадмия не должно превышать 0,01 г/л в пересчете на металлы и железа не более 0,05 г/л. Для селективной очистки наиболее целесообразно ставить электролит на проработку ежедневно в нерабочую ночную смену. Химическую очистку электролита активированным углем можно производить непрерывно, помещая мешочки с углем между рамами фильтр-пресса и меняя их один раз в месяц. Очистку электролита от железа производят не реже одного раза в месяц.

Наибольший блеск покрытий имеет место при температуре 60°С, плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> и величине pH 5,0. При этих условиях осажденный никель имеет степень блеска 70—80%, степень выравнивания около 80%, микротвердость 550 кгс/мм<sup>2</sup> и внутренние напряжения около 200 кгс/см<sup>2</sup>. Важное значение для степени блеска имеет природа покрываемого металла. Так, наибольший блеск никель получает на стальных деталях. Влияние примесей посторонних металлов на блеск никеля сказывается весьма существенно.

Неполадки при осаждении блестящего никеля и способы их устранения приведены в табл. 10.

Таблица 10. Неполадки при осаждении блестящего никеля и способы их устранения

Характер неполадок	Возможные причины	Способы устранения
Вся поверхность никелевого покрытия имеет недостаточный блеск	1. Мала концентрация блескообразователей 2. Не выдерживается заданная плотность тока или pH	1. Ввести добавки блескообразователей 2. Отрегулировать плотность тока и величину pH
Слабое выравнивание (сглаживание) никелируемой поверхности	Мала концентрация бутиндиола	Ввести добавку бутиндиола по 0,1 мл/л
Никелевый слой имеет темный оттенок или пятна серые и белые	Электролит имеет примеси тяжелых металлов, меди, цинка и других	Произвести селективную очистку электролита при низкой плотности тока
Слой никеля блестящий, но хрупкий	1. Органические загрязнения 2. Мала концентрация сахарина (или хлорамина Б)	1. Очистить активированным углем 2. Ввести добавку сахарина (или хлорамина Б)
Точечная водородная пористость никеля (питтинг)	Посторонние примеси в электролите, органические или металлические	Очистить электролит и ввести добавку 0,01 мг/л моющего средства «Прогресс»

Существует еще целый ряд блескообразователей, не получивших пока практического применения и поэтому не приводимых в настоящем выпуске

#### 14. НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Кроме сернокислых электролитов существует большая группа электролитов, отличающаяся от них как по составу, так и по свойствам получаемых покрытий. Эти электролиты получили также промышленное применение, но область их использования более ограничена. Так, например, для скоростного осаждения никеля используются борфтористоводородные электролиты. Исследова-

ния этих электролитов, произведенные проф. В. И. Лайнером, позволяют рекомендовать следующий состав (г/л) и режим осаждения:

Борфтористоводородный никель $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	300—400
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10—15
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	10—15
Рабочая температура, °C	45—55
Величина pH	3,0—3,5
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	До 20
Выход по току $\eta_K$ , %	95—98

Электролит имеет удельную электропроводность 0,200 Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Осажденный никель получается светлым, эластичным и обладает микротвердостью 300—350 кгс/мм<sup>2</sup>. Электролит пригоден для использования в колоколных и барабанных ваннах. Широкому распространению его препятствует более высокая стоимость химикатов.

Возможно осаждение никеля и из кремнефтористоводородных электролитов, которые состояются из более дешевых компонентов. Для одного из них приняты следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Кремнефтористоводородный никель $\text{NiSiF}_6$	400—700
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—50
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	30—40
Рабочая температура, °C	20—50
Величина pH	0,5—1
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	До 15

Для получения весьма твердых и износостойких покрытий применяется электролит, своеобразный как по составу (г/л), так и по режиму осаждения. Он разработан кафедрой электрохимии ЛТИ им. Ленсовета:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180—200
Ортофосфорная кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$	40—45
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—30
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5—10
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	20—30
Рабочая температура, °C	70—80
Величина pH	2—3
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup>	8—12
Выход по току $\eta_K$ , %	70

Осажденный никель содержит в своем составе до 10% фосфора и обладает твердостью около 500—550 кгс/мм<sup>2</sup>. После нагревания при 300—400° С в течение одного часа твердость никеля возрастает до 1000—1200 кгс/мм<sup>2</sup>. Коэффициент трения никелевого слоя по стали и чугуны

на 30% ниже, чем у хромовых покрытий, вследствие чего его можно рекомендовать для повышения износостойкости. При составлении электролита свободную фосфорную кислоту нейтрализуют свежесажженным углекислым никелем до pH 2—3.

Весьма перспективный заменитель борной кислоты как буферной добавки найден на кафедре электрохимии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. При замене борной кислоты янтарной допустимые плотности тока могут быть весьма существенно повышены без образования дендритов и зашлакачивания электролита в прикатодном слое. Для электролита предложен следующий состав (г/л):

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	240—245
Янтарная кислота . . . . .	28—32
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ . . . . .	28—32
Лаурилсульфонат натрия . . . . .	0,05—0,10

Последний компонент вводится как антипиттинговая добавка и при покачивании катода штанги является необязательным.

Электролит используется при температуре 50—60° С, величине pH 2—3,5 и плотности тока от 5 до 35 А/дм<sup>2</sup>. Катодный выход по току составляет 75—90%.

Большой практический интерес представляют также сульфаминовые электролиты, составляемые на основе сульфаминовой кислоты  $\text{SO}_3\text{OHNNH}_2$ . Эта кислота представляет собой бесцветные ромбические кристаллы; она безвредна, нелетуча и негигроскопична. Ее растворимость в воде 200 г/л при 0° С и 400 г/л при 70° С. Никелелевые соли сульфаминовой кислоты имеют растворимость до 600 г/л. Ниже приводятся, по литературным данным, состав (г/л) и режим работы одного из сульфаминовых электролитов:

Сульфаминовокислый никель $\text{Ni} \text{SO}_3\text{NH}_2 _2$ . . . . .	280—300
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	25—30
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ . . . . .	12—15
Моющее средство «Прогресс» или ОС-20, мл/л . . . . .	2—3
Паратолуолсульфамид . . . . .	1,5—2
Рабочая температура, °С . . . . .	40—45
Величина pH . . . . .	4,0—4,5
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	До 5
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	98—99

При указанных низких плоскостях тока получают весьма пластичные покрытия, без внутренних напряжений, особо пригодные для целей гальванопластики.

При осаждении никеля из различных электролитов следует учитывать, что прочность сцепления никеля со сталью зависит не только от условий подготовки поверхности к покрытию, но и от состава электролита и режима осаждения. Так, при определении прочности сцепления никеля со сталью А. Ш. Мурадовым при кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета были взяты сернокислый, сульфаматный, хлористый и борфтористоводородный электролиты. При равных условиях подготовки и электролиза наивысшую прочность сцепления удалось получить из сульфаматного электролита (6900 кгс/см<sup>2</sup>), затем из сернокислого (4000 кгс/см<sup>2</sup>). Борфтористоводородный и хлористый электролиты обеспечили соответственно 3500 и 3000 кгс/см<sup>2</sup>. При этом введение блескообразующих добавок и ПАВ, а также повышение температуры электролитов отрицательно сказывались на показателях прочности сцепления.

## 15. ОСАЖДЕНИЕ ЧЕРНОГО НИКЕЛЯ

При введении солей цинка в сернокислые электролиты никелирования покрытие приобретает черный цвет. Это свойство было использовано для получения защитно-декоративных покрытий черного цвета и нашло применение в оптической промышленности и в некоторых специальных отраслях машиностроения. У черного никеля весьма низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и прочности сцепления с покрываемыми изделиями, особенно при отложении на сталь. Поэтому при осаждении черного никеля применяют предварительное осаждение подслоя меди или светлого никеля с последующим его полированием. Толщина слоя черного никеля обычно не превышает 0,5 мкм. К специальным электролитам черного никеля относится электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	50
Сернокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	15
Роданистый аммоний $\text{NH}_4\text{CNS}$ (или роданнстый калий $\text{KCNS}$ ) . . . . .	25
Сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	25



Лимонная кислота	2
Рабочая температура, °C	18—25
Величина pH	5,2—5,5
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	0,1

Детали никелируют при напряжении, не превышающем 0,8—1,0 В, с выдержкой 20—30 мин и применением никелевых и графитовых анодов. Корректирование кислотности производят 3%-ным раствором серной кислоты или углекислым цинком, избыток которого на дне ванны способствует устойчивости pH.

Автором предложен и используется практически упрощенный состав на основе общепринятых никелевых электролитов, указанных в табл. 7, например электролита № 1 или 2. Для выполнения случайных работ или для покрытия небольших деталей из ванны с электролитом № 1 в лабораторную ванну отбирается несколько литров электролита, в который вводят добавки роданистого аммония и сернокислого цинка, после чего электролит приобретает следующий состав (г/л):

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70—75
Сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40—50
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	40—25
Сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20—25
Роданистый аммоний $\text{NH}_4\text{CNS}$	15—20
Хлористый натрий $\text{NaCl}$	5—10

Электролиз ведут при  $D_k = 0,1$  А/дм<sup>2</sup>, поддерживая величину pH углекислым цинком. Детали после покрытия черным никелем пассивируют в горячем 5%-ном растворе хромпика  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и протирают салфетками, смоченными жидким смазочным маслом.

## 16. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ

**Никелирование крепежных и мелких деталей.** Для покрытия мелких деталей применяют колокольные и ковшовые ванны, а также ванны с вращающимся барабаном. При наличии большой программы устанавливают колокольные автоматы с высокой производительностью или шнековые автоматы с непрерывной подачей деталей. Никелирование небольших партий можно производить в переносных барабанах, надеваемых на катодную штангу стационарной ванны, а также на сетках или на проволоочных подвесках. Для никелирования в колокольных и ба-

рабанных ваннах наиболее пригоден электролит № 2, указанный в табл. 7. Исследование условий осаждения металлов в барабанных ваннах производили Б. И. Гендлер, А. Л. Ротинян и П. М. Вячеславов на установке промышленного типа. На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Наилучшая равномерность покрытия достигается при коэффициенте загрузки барабана 45—50%.

2. Наилучшая степень перфорации барабана составляет 20—25%.

3. Наиболее равномерное покрытие деталей достигается при частоте вращения барабана 9—12 об/мин.

При подсчете производительности колокольных ванн следует учитывать, что скорость наращивания никеля в них гораздо меньше, чем при покрытии на подвесках, и составляет не более 50—60% от рассчитанной по закону Фарадея. Это явление связано с частичным гидратированием никелевого покрытия вследствие быстрого защелачивания никелевого электролита. При этом электролит быстро мутнеет, заполняется взвешенными частицами гидрата окиси никеля, гидратом окиси железа, и pH его увеличивается до 6—6,5. Скорость наращивания никеля постепенно замедляется и увеличение толщины слоя свыше 10—12 мкм является нецелесообразным. Для того чтобы сопряжение крепежных резьб, изготовленных по 3-му классу точности, происходило без затруднений, толщина слоя никеля не должна превышать 5—7 мкм. Для приближенного расчета скорости осаждения никеля в колокольных или барабанных ваннах можно принять следующую упрощенную формулу:

$$T = \frac{8,8Sd}{11,095 \cdot 0,5} = \frac{16Sd}{I},$$

где  $T$  — продолжительность никелирования, ч;  $S$  — общая площадь покрытия, см<sup>2</sup>;  $d$  — заданная толщина слоя никеля, см;  $I$  — сила тока, А; 8,8 — плотность никеля, г/см<sup>3</sup>; 1,095 — количество никеля (г), осаждающееся теоретически за 1 А·ч; 0,5 — выход по току.

**Никелирование труб и соединительных деталей.** Для никелирования внутренней поверхности труб необходимо оборудование специальной установки. Монтаж труб производят с применением внутренних анодов. В качестве материала для анодов можно использовать прутковый



никель, изготавливаемый в соответствии с ГОСТ 2179—59. Для этой цели используют также свинцовые трубчатые аноды или освинцованные стальные трубы и стержни.

Для предохранения от короткого замыкания аноды снабжают трехгранными насадками из целлулоида или винипласта. Диаметр внутренних анодов должен составлять 0,25—0,35 от внутреннего диаметра труб.

При пользовании нерастворимыми анодами можно применять следующий состав электролита (г/л) при режиме осаждения:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200—240
Сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	20—25
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	25—30
Рабочая температура, °C . . . . .	20—30
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1,5—2

При никелировании труб с никелевыми анодами следует пользоваться электролитом № 3 по табл. 7. В обоих случаях необходима принудительная циркуляция электролита. При покрытии тройников и прочих фасонных деталей трубопро-

Рис. 14. Монтаж внутренних анодов при никелировании тройника

водов внутренние аноды располагают так, как это представлено на рис. 14. В этом случае циркуляция электролита необязательна.

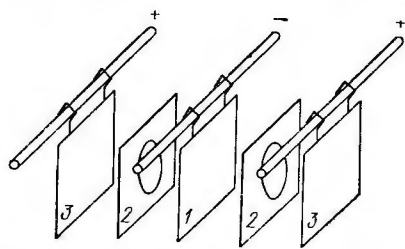


Рис. 15. Схема применения неметаллических экранов (1—3) для равномерного никелирования плоских деталей

водов внутренние аноды располагают так, как это представлено на рис. 14. В этом случае циркуляция электролита необязательна.

**Повышение равномерности покрытий.** Для повышения равномерности слоя никеля применяют экраны из неметаллических материалов — целлулоида, пластмасс, парафинированной или бакелитизированной фанеры. Экраны располагают между анодами и деталями так, чтобы экранированию подвергались наружные кромки и углы деталей, и весь ток направлялся через прорезанные в экранах окна (рис. 15). Пользуясь такими экранами, можно добиться значительного повышения равномерности толщины покрытия на всех участках изделия. Так, например, рав-

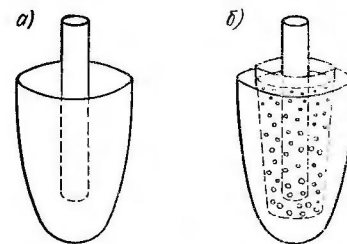


Рис. 16. Схема выравнивания толщины слоя никеля при закрытии внутренних плоскостей: а — без экрана; б — с экраном

номерное никелирование внутренней поверхности автомобильных фар легко осуществляется путем применения целлулоидного экрана с постепенно увеличивающимися окнами и без дна (рис. 16).

**Твердое никелирование с добавками абразивов.** Этот вид никелирования в последние годы получил применение и на предприятиях СССР, и за рубежом. Сущность его заключается в том, что в никелевый электролит вводят порошки абразивов, взмучивая их путем перемешивания электролита перед началом осаждения никеля. В качестве абразивов могут применяться наждачные и корундовые порошки, карбиды кремния или вольфрама, тонкие помолы песка, алмазные порошки и прочие мелкодисперсные материалы. Частицы этих материалов, оседая на поверхности металлических деталей, зарастают в слой гальванически осажженного никеля, сообщая ему непревзойденные показатели твердости, износостойкости, высокие антифрикционные свойства, ударную вязкость и прочие свойства, необходимые при эксплуатации трущихся пар. Такие комбинированные покрытия содержат от 10 до 35 и даже до 50% абразивов и могут получать твердость HRC до 250.

Так, например, в институте сверхтвердых материалов (Киев) производились испытания износостойкости стали 45 в паре с бронзой ОЦС. Для покрытия стальных образцов применялось никелирование с включением зерен порошка синтетического алмаза марки АСП-5 с зернистостью 63—50 мкм. Испытания показали, что вкладыш с алмазным наполнением изнашивался в 10 раз меньше, чем бронзовый, и в 7,5 раз меньше, чем вкладыш из твердого сплава ВК15.

В качестве еще одного примера использования указанного метода следует привести процесс изготовления одно-сторонних абразивных кругов, применяемых для зубо-

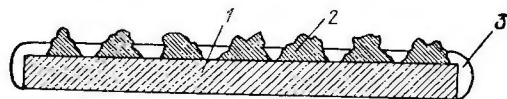


Рис. 17. Схема изготовления абразивных поверхностей путем заравнивания зерен абразива никелем:

1 — стальная основа; 2 — зерна абразива; 3 — слой никеля

протезирования Ленинградским заводом зубопротезных материалов. Для кругов используются диски, штампованные из стальной ленты (для этого специально был изготовлен ленточный автомат). Диски в подвесках располагают горизонтально и помещают в ванну с никелевым электролитом, в которую введено 2—4 г/л карборундового порошка № 150—180. После включения тока порошок взмучивают путем барботирования электролита сжатым воздухом через каждые 2 мин в течение 10—15 мин процесса заравнивания зерен карборунда, а по окончании взмучивания осаждение никеля ведут еще 10 мин. Схема наращивания круга представлена на рис. 17.

Состав электролита может быть выбран в зависимости от требований к полученному абразивному слою. Так, для покрытия зубопротезных кругов кафедрой электрохимии Ленинградского технологического института им. Ленского предложены следующий состав электролита (г/л) и режим осаждения:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	300—350
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	35—50
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	20—30

Рабочая температура, °C . . . . .	45—50
Величина pH . . . . .	1,2—1,3
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	5—10

Метод гальваноабразивного никелирования весьма перспективен и с успехом используется для повышения износостойкости матриц и пуансонов, поршневых колец, клапанов и рабочих полостей цилиндров двигателей внутреннего сгорания, для калибров и подшипников, для изготовления надфилей и во многих других отраслях машиностроения. Так, для получения алмазосодержащего слоя на поверхности буровых инструментов рабочие поверхности их предварительно хромируют, затем проводят термообработку покрытия при 1000° С и наносят на него алмазные зерна с зернистостью 400/315.

Закрепление алмазных зерен производится путем никелирования с толщиной слоя в 250 мкм. Для диффузии зерен в слой хрома и никеля производят повторную термообработку при 400° С с приложением давления до 1500 кгс/см<sup>2</sup>, что обеспечивает надежные эксплуатационные свойства покрытия.

По другому процессу никелевое покрытие осаждают из электролита, содержащего 300 г/л хлористого никеля и 40 г/л борной кислоты с введением в электролит 20 г/л карбида вольфрама и 12 г/л порошка аморфного бора. Размеры частиц равны 1—3 мкм. Процесс осаждения ведут при температуре 45—50° С, величине pH 3—4 и плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup> с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Полученное покрытие подвергают отжигу в вакууме при 1000° С в течение 3 ч и при 1100° С дополнительно 1 мин. Покрытие содержит 5,5% карбида вольфрама и 3,5% бора по массе. Отмечается высокая твердость и износостойкость слоя.

**Получение высокопористых слоев никеля.** Этот процесс может производиться для различных целей. Так, для армирования электродов щелочных аккумуляторов никелевая фольга толщиной 10—40 мкм может изготавливаться гальванопластическим путем со степенью пористости порядка 50—75%. Для этой цели изготавливают матрицу из титана или нержавеющей стали и ее рабочую поверхность пескоструят абразивом с малой степенью грануляции, которая обеспечивает заданную микропористость получаемой никелевой фольги. Затем смазывают поверхность матрицы вазелином и удаляют его избыток

протирайкой так, что смазка остается лишь в микроуглублениях ее поверхности. Осаждение никеля производят из общепринятых электролитов. Готовую фольгу для повышения эластичности подвергают отжигу в вакууме или в инертной атмосфере при 500—600° С.

С целью получения никелевого катализатора с высокой каталитической активностью, т. е. с весьма развитой поверхностью в форме рамки любой заданной формы, в качестве основы применяют металлическую сетку. Сущность процесса заключается в том, что в никелевый электролит вводят мелкодисперсный порошок металлического никеля, например порошок карбонильного никеля марки ПНК-1. Так, для осаждения может быть принят электролит № 2 из табл. 7 с введением в него 75—150 г/л порошка карбонильного никеля. Процесс ведут при интенсивном механическом взмучивании порошка при температуре до 40—50° С и плотности тока до 10—12 А/дм<sup>2</sup>.

Аналогичным путем изготовляют металлические фильтры, но вместо металлического порошка в электролит вводят взвесь порошка полиэтилена или другого полимерного соединения от 0,5 до 4% по массе. Осаждение ведут на полированную металлическую матрицу, после чего отделяют полученный слой металла и отжигают его при 400—450° С до полного выгорания органического компонента.

**Спайка никелевого покрытия со стеклом.** Для повышения надежности спайки металлических деталей со стеклом детали предварительно никелируют в электролите, который содержит 20—60 г/л порошка мелкодисперсного аморфного бора. При осаждении необходимо воздушное или механическое перемешивание электролита.

**Изготовление никелевых сеток.** Химически стойкая, нетканая металлическая сетка для нужд химической промышленности изготавливается путем гальванического наращивания никеля на цилиндрическую катодную матрицу из стали 0Х18Н10Т. Процесс имеет следующие специфические особенности.

1. Наращиваемая сетка непрерывно сматывается с цилиндрической матрицы. Следовательно, длина сетки может быть бесконечно большой, а ширина ее определяется длиной цилиндрической матрицы.

2. Величина и профиль ячеек могут быть выбраны произвольно, в зависимости от требований производства.

3. Заданную толщину сетки можно регулировать частотой вращения цилиндрической катодной матрицы, т. е. скоростью сматывания готовой сетки с матрицы.

Ячейки сетки наносят на катодную матрицу фотохимическим способом, вытравливают путем анодного травления хлорным железом и заполняют кислотоупорной эмалью

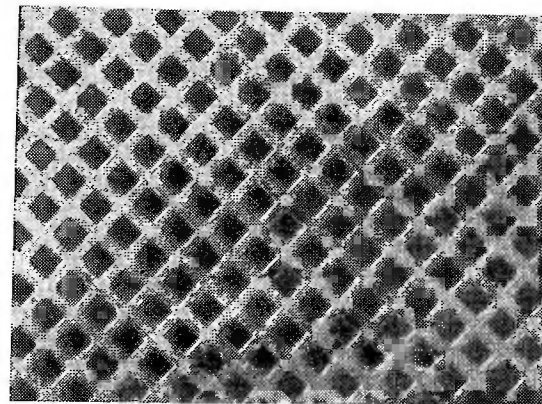


Рис. 18. Никелевая сетка, изготовленная способом гальванопластики

Для наращивания никелевой сетки применяется электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	300
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	30
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ . . . . .	45
Рабочая температура, °С . . . . .	70±5
Величина pH . . . . .	3,0±0,5

При перемешивании и фильтровании электролита плотность тока можно доводить до 7—8 А/дм<sup>2</sup>. Внешний вид получаемой сетки представлен на рис. 18. По этому принципу могут быть изготовлены и сетки из меди или других металлов.

**Осаждение узорчатого никеля.** При введении специальных добавок из никелевых электролитов возможно осаждение светлых и гладких матовых покрытий, имеющих муаровую узорчатость структуры, так называемых сатирированных никелевых покрытий. Такие покрытия имеют

весьма эффективный декоративный вид, не требуют механического полирования и применения блескообразователей.

Получение узоров на поверхности, покрытой гальваническим слоем никеля, может производиться по следующей схеме: на металлическую поверхность или на поверхность фольгированной пластмассы припаивают заданный узор или контур, выполненный из тонкой медной проволоки. В качестве материала проволоки может быть взят и другой металл или металлизированная нить.

Подготовленную поверхность вместе с припаянным узором покрывают слоем никеля толщиной, достаточной для последующего шлифования и выявления рельефного или гладкого цветного узора.

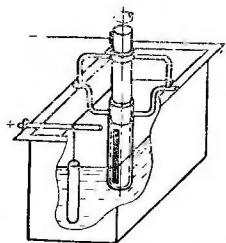


Рис. 19. Установка для размерного никелирования цилиндрических поверхностей

**Наращивание твердого никеля по заданным размерам.** Оригинальный способ восстановления размеров изношенных стальных деталей путем гальванического наращивания твердого и износостойкого никеля разработан в Омском институте инженеров железнодорожного транспорта. Способ предназначен для восстановления размеров деталей, имеющих

цилиндрическую форму (штоки, плунжеры, валы, втулки и т. д.). Сущность его заключается в применении шаблон-гильзы из винипласта или из другой пластмассы, химически устойчивой в условиях многократного пребывания в никелевом электролите. Указанная гильза надевается на изношенный участок восстанавливаемой детали, причем предварительного шлифования участка в целях выравнивания размеров не требуется. Для получения заданного размера необходимо лишь, чтобы внутренний диаметр гильзы был расточен на 15—20 мкм больше заданного диаметра участка. Кроме того, гильза должна иметь вертикальный сквозной паз шириной 1—2 мм и высотой во всю длину восстанавливаемого участка, как это показано на рис. 19. Деталь монтируют с гильзой в жесткую конструкцию, укрепленную на бортах ванны и снабженную редуктором для вращения детали до 10—12 об/мин, после чего включают редуктор и питание ванны постоянным током. При этом на участках, имеющих

большой износ, образуется большой зазор и, следовательно, происходит более быстрое наращивание никеля. Таким образом, к концу процесса происходит автоматическое выравнивание размеров до заданной величины.

При доведении зазора до 8 мкм просачивание электролита между деталью и гильзой прекращается, и процесс автоматически заканчивается. Авторами процесса отмечается высокая экономичность наращивания в связи с ненужностью операций предварительного и окончательного шлифования и с отсутствием потерь никеля при избыточном наращивании.

**Многослойное никелирование.** Сущность этого способа никелирования заключается в том, что осаждение никеля на стальные детали производят последовательно из двух или трех электролитов никелирования с различными составами и режимами осаждения. Полученные слои никеля обладают различными физико-химическими свойствами, изменяя которые в заданном направлении, можно получить покрытие, имеющее при равных толщинах несравненно более высокую коррозионную стойкость, чем однослойное. Для достижения такой высокой стойкости первый слой никеля, имеющий толщину, составляющую от 50 до 70% от общей толщины покрытия, осаждают из электролита, не содержащего органических блескообразователей и создающего матовую или полублестящую поверхность слоя. Такой слой совершенно не содержит серы или должен содержать ее не более 0,005%. При двухслойном никелировании второй слой никеля осаждают из электролита, содержащего органические блескообразователи. Эти блескообразователи всегда содержат серу, которая при их разложении входит в состав никелевого слоя в форме сульфидов в количестве до 0,05%, снижая электродный потенциал второго слоя на 60—80 мВ по отношению к первому. Таким образом, блестящий слой никеля является анодом по отношению к первому слою, не допуская распространения процесса электрохимической коррозии в глубину покрытия.

При трехслойном никелировании между описанными выше слоями матового и блестящего никеля осаждают промежуточный слой никеля с толщиной 0,50—0,75 мкм, содержащий 0,15—0,20% серы и предохраняющий оба контактирующие с ним слоя никеля от электрохимической коррозии. Этот способ получил широкое применение



в автомобильной промышленности ряда зарубежных стран. На наших предприятиях, в частности на Волжском автомобильном заводе в г. Тольятти, принято двухслойное никелирование, при котором первый слой никеля осаждают по подслою меди из никелевого электролита следующего состава (г/л):

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300
Хлористый » $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	40
1,4-бутиндиол	0,15
Сахарин	1,5
Фталимид	0,12

Процесс осаднения ведут при температуре  $55^\circ\text{C}$  и перемешивании электролита с плотностью тока  $4\text{--}5\text{ А/дм}^2$  в течение 0,5 ч, после чего детали промывают в воде и переносят во второй электролит никелирования для процесса «никель-сил». Состав электролита принят тот же, что и для первого электролита, но взамен фталимида в него вводят взмученный порошок каолина определенной степени дисперсности. Каолин вводят в количестве 0,5 г/л. Процесс ведут при температуре  $50^\circ\text{C}$  и плотности тока  $4\text{--}5\text{ А/дм}^2$  в течение 3 мин.

**Струйное никелирование.** Сущность струйного способа никелирования заключается в том, что покрываемая деталь, являющаяся катодом, омывается струей никелевого электролита из форсунки или сопла, изготовленных из нержавеющей стали и подключенных к источнику постоянного тока в качестве анода. Струйный способ может оказаться весьма перспективным, особенно при покрытии рабочих полостей трубчатых деталей. Проверочные работы по никелированию этим способом показали, что осажденный никель имеет мелкокристаллическую структуру, прочное сцепление с покрываемым металлом и блестящую поверхность. Скорость осаднения никеля зависит от скорости подачи электролита. Так, плотность тока при осаднении может достигать до  $30\text{--}50\text{ А/дм}^2$  при соответствующем повышении напряжения до  $30\text{--}60\text{ В}$ . В свою очередь, напряжение процесса определяется омическим сопротивлением электролита и изменяется обратно пропорционально сечению струи.

При покрытии наружных поверхностей этим путем можно производить местное никелирование с диаметром круга, вдвое превышающим диаметр сопла.

### Никелирование с применением пульсирующего тока.

Для многих процессов гальванического осаждения металлов кратковременный перерыв тока не ухудшает прочности сцепления покрытия с основным металлом при условии оставления деталей в электролите. Во многих случаях допустима даже кратковременная анодная обработка, которая получила применение в форме так называемого реверсирования тока. Вследствие легкой пассивируемости реверсирование тока для никелевых покрытий недопустимо, но толчкообразный, пульсирующий катодный процесс с весьма кратковременными перерывами, необходимыми для обновления прикатодного слоя электролита, вполне целесообразен и может быть применен для сернокислых электролитов с общепринятым составом.

Проведенными исследованиями установлено, что пульсирующий режим осаждения снижает пористость и внутренние напряжения никеля, не ухудшая прочности сцепления, при условии длительности катодного процесса в пределах  $4\text{--}5\text{ с}$  и перерывов не свыше  $1\text{ с}$ . При этом допускаемая плотность тока определяется концентрацией компонентов электролита и подбирается опытным путем. Так, например, на одном из предприятий разработан процесс никелирования на токе однополупериодного выпрямления промышленной частоты с отсечкой, угол которой составляет не менее половины периода. При использовании этого способа повышается блеск и твердость покрытий.

**Никелирование с наложением ультразвуковых колебаний.** Этому процессу было посвящено большое количество исследований для деталей с малыми и средними габаритными размерами [2]. Установлено, что наложение ультразвукового поля позволяет повышать плотность тока до  $10\text{--}15\text{ А/дм}^2$  и значительно улучшает качество никелевых покрытий, позволяя получать из общепринятых сернокислых электролитов светлые и беспористые осадки уже при толщинах порядка  $9\text{--}12\text{ мкм}$ . Улучшаются и условия получения блестящих покрытий. Ознакомление с рекомендуемыми составами электролитов и режимами осаднения позволяет предложить следующий состав (г/л) и режим работы электролита:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300—350
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—30
Хлористый натрий $\text{NaCl}$	2—5



Борная кислота $H_3BO_3$ . . . . .	30—40
Рабочая температура, °C . . . . .	15—25
Величина pH . . . . .	4,5—5,4

Частота ультразвуковых колебаний может колебаться в пределах от 15—20 до 40—50 кГц, интенсивность от 0,3 до 0,5 Вт/см<sup>2</sup> покрываемой площади и объемная мощность от 40—70 до 1—3 Вт/л. При этом в ваннах лабораторного типа до 5—7 л плотность тока может достигать до 35—40 А/дм<sup>2</sup>, в то время как в ваннах производственного типа доброкачественные покрытия можно получать при плотностях тока не выше 8—12 А/дм<sup>2</sup>. Растворение никелевых анодов в ультразвуковом поле происходит гораздо быстрее, чем в обычных электролитах, что связано с их кавитационной эрозией, поэтому применение чехлов для анодов обязательно.

В качестве конкретного примера использования ультразвука следует привести процесс непрерывного никелирования графитовых нитей. Осаждение никеля ведут при плотности тока 1,7 А/дм<sup>2</sup> с частотой ультразвуковых колебаний в 22 кГц и мощностью около 1 Вт/см<sup>2</sup>. Излучатель колебаний помещен в трубчатый никелевый волновод, служащий анодом, чем достигается высокая степень равномерности покрытия по сечению нити.

**Никелирование способом электронатирания.** Сущность этого процесса изложена на стр. 39, где дано и описание аппаратуры для его выполнения. В качестве электролита может быть использован любой электролит с высокой концентрацией сернокислого никеля, например электролит № 4 из табл. 7. Следует лишь учитывать, что плотности тока при этом процессе намного выше, чем при осаждении в стационарных ваннах. Соответственно возрастает и требуемое напряжение. Подробное описание процесса с указанием составов, режимов и аппаратуры приведено также в литературных источниках.

## 17. НИКЕЛИРОВАНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОЧИХ МАТЕРИАЛОВ

**Никелирование нержавеющей сталей.** Для никелирования нержавеющей, кислотоупорных и жаростойких сталей типа 1Х13, 1Х18Н9Т, ЭИ502 и им подобных предложено много составов. Из них наилучшие результаты дает следующий процесс: подготовленные детали монти-

руют на подвесках, производят анодное электрообезжиривание, промывают в горячей воде и завешивают в ванну без тока с электролитом следующего состава:

Хлористый никель $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , г/л . . . . .	200—250
Соляная кислота HCl, мл/л . . . . .	150—200

Детали выдерживают без тока при 15—25° С в течение одного часа, после чего включают ток и никелируют с никелевыми анодами при плотности тока 5—10 А/дм<sup>2</sup> в течение часа. Затем детали промывают в холодной воде и переносят в ванну с обычным сернокислым электролитом, с завешиванием под током и никелируют до заданной толщины слоя.

Для проверки надежности покрытия детали прогревают в вакуум-печи при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и температуре 600—700° С не менее 0,5 ч и проверяют визуально на отсутствие вздутий и отслаивания никеля.

**Никелирование деталей, изготовленных из железных порошков.** Детали, изготовленные из железных порошков благодаря открытой пористости, достигающей 40—70%, начинают корродировать уже спустя несколько часов после их изготовления. Из гальванических покрытий, применяемых для защиты от коррозии, наиболее удовлетворительные результаты как по внешнему виду, так и по защитным свойствам дает никелирование в обычном сернокислом электролите с добавками каких-либо блескообразователей, до получения толщины слоя 15—20 мкм. Покрытие никелем производят по общепринятому технологическому процессу, за исключением операции электрообезжиривания, которую производят только на аноде и без подогрева в электролите, содержащем следующие компоненты (г/л) при режиме работы:

Кальцинированная сода . . . . .	75
Тринатрийфосфат . . . . .	75
Эмульгатор ОС-20 или сульфанал . . . . .	1—3
Плотность тока $D_a$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	4—5
Выдержка, мин . . . . .	15—20

Затем необходима тщательная и длительная промывка в воде, особенно при выполнении заключительных операций.

**Никелирование медных и медных деталей, а также сплавов на основе меди.** Надежность никелевых покрытий на деталях из меди и ее сплавов всецело зависит от состояния поверхности деталей перед никелированием. Высокая

прочность сцепления никеля с основным металлом практически обеспечивается лишь при наличии свежееосажденного слоя меди или, в крайнем случае, при тщательном декапировании или протравливании деталей. Для различных латуней, алюминиевых и железистых бронз нанесение подслоя меди толщиной хотя бы 0,2—0,5 мкм является совершенно необходимым и производится непосредственно перед никелированием. Обязательным также является завешивание медных и медненных деталей в никелевый электролит под током.

**Никелирование алюминия и его сплавов.** В настоящее время существует много способов подготовки поверхности алюминия к никелированию. Из них наиболее технологичным и проверенным в условиях производства является способ цинкатной обработки. Для выполнения процесса никелирования по этому способу детали монтируют в приспособления и обрабатывают в 10—15%-ном растворе каустической соды при температуре 60—70° С. При этом происходит травление поверхности алюминия с бурным выделением пузырьков водорода, очищающих металл от поверхностных загрязнений. Продолжительность травления зависит от степени загрязнения, точности размеров деталей, степени шероховатости их поверхности и колеблется от 10—15 с до 1—2 мин, после чего детали немедленно промывают в холодной проточной воде и освещают в 15—20%-ном растворе азотной кислоты при температуре 15—25° С в течение 2—3 мин. Осветление необходимо для растворения примесей и легирующих добавок: железа, меди, марганца и других металлов, нерастворимых в щелочи и покрывающих травленую поверхность алюминия плотной черной пленкой. При травлении литых деталей из силумина, например из сплава АЛ2, детали дополнительно освещают в концентрированной азотной кислоте с добавкой 2—3% фтористоводородной кислоты или кислых фторидов, например  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  или  $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ . Затем детали промывают в холодной проточной воде и погружают в цинкатный раствор, для которого применяют следующий состав (г/л) и режим обработки:

Зn <sup>++</sup> в пересчете на металл . . . . .	25—30
Каустическая сода NaOH . . . . .	120—140
Рабочая температура, °С . . . . .	15—20
Выдержка, с . . . . .	30—40

Для приготовления цинкатного раствора обычно используют сернокислый цинк  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , в раствор которого приливают раствор каустической соды до растворения образующегося осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

При обработке алюминиевых деталей в цинкатном растворе детали непрерывно покачивают. Осевший слой контактного цинка должен иметь равномерный голубоватый оттенок, без просветов и пятен. При наличии указанных дефектов процесс подготовки повторяют снова. Затем детали промывают в холодной проточной воде и стравливают контактный слой цинка в 15—20%-ном растворе азотной кислоты в течение 20—30 с. После промывания в холодной проточной воде производят повторную цинкатную обработку в том же растворе, также с покачиванием, но с выдержкой 8—10 с. Детали, промытые в холодной проточной воде, завешивают в ванну никелирования под током. Никелирование производят в общепринятом сернокислом электролите, без каких-либо особенностей в режиме осаждения.

Цинкатный способ обеспечивает высокую прочность сцепления никеля с алюминием и его сплавами. Так, например, при испытаниях прочности спайки никелированных деталей сплавом ПОС-40, производимых автором для производственных целей, прочность спайки встык составляла около 700 кгс/см<sup>2</sup> без отслаивания никеля. Для покрытия участков, подлежащих в дальнейшем спайке, достаточен слой никеля толщиной 3—5 мкм. В остальных случаях выбор толщины слоя зависит от условий эксплуатации изделий. Никелированные детали прогревают при 200° С в течение 20—30 мин для проверки на отсутствие вздутий и отслаивания.

Ю. Я. Лукомским и Л. Л. Кузьминым разработан также электролит, допускающий непосредственное никелирование алюминия и его сплавов без какой-либо специальной подготовки. Для этой цели детали протравливают в щелочи, освещают в растворе азотной кислоты, как это указано выше, и загружают с выдержкой без тока в 1—2 мин в никелевый электролит со следующим составом (г/л) и режимом обработки:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	25
Фтористый натрий $\text{NaF}$ . . . . .	2
Персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	2

Рабочая температура, °C	50
Величина pH	4,5—5,4
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	1,0—1,5
Выход по току $\eta_k$ , %	90

Аноды — никелевые, в чехлах. При толщине слоя в пределах до 30 мкм обеспечивается высокая прочность сцепления. Толщину слоя никеля на алюминии определяют капельным способом, используя для этой цели растворы, предусмотренные ГОСТ 16875—71 для никелевых покрытий по стали.

Для определения пористости никелевых, медных, хромо-вых, а также многослойных покрытий типа медь—никель—хром применяют наложение фильтровальной бумаги, смоченной раствором гематоксилина с концентрацией 0,8—1,0 г/л. После выдержки 3—5 мин на бумаге в местах пор образуются отчетливо видимые фиолетовые точки.

**Никелирование прочих металлов.** Никелирование магниевых сплавов, а также литейных цинковых сплавов типа ЦАМ-4-1 наиболее надежно производят с применением подслоя меди. Составы и режимы меднения указанных сплавов указаны на стр. 43—44.

Никелирование титана и его сплавов подробно изучалось К. П. Баташевым. Основной операцией при гальваническом покрытии титана является подготовка поверхности к покрытию. Естественная оксидная пленка, мешающая гальваническому осаждению металлов, удаляется с поверхности титана с большим трудом и легко восстанавливается вновь даже при промывке в воде. Обычно удаление ее осуществляется путем травления деталей в соляной кислоте плотностью 1,19 без подогрева в течение 1 ч. Применяется также травление в серной кислоте, разбавленной водой в соотношении 1:1, что соответствует концентрации ее в 60—65% по массе. Травление ведут при температуре 80—90°С в течение 7—10 мин. При этом потери металла составляют около 5—8 мкм и находятся в пределах 0,5—1,5 мкм/мин. Исследование явлений, происходящих на поверхности титана во время различных операций подготовки и в процессе гальванического покрытия, позволило высказать следующие соображения при осуществлении технологического процесса никелирования.

1. Промывка после травления должна быть кратковременной.

2. Состав электролита и режим осаждения должны быть подобраны так, чтобы обеспечить совместный разряд осаждаемого металла и водорода.

3. Выполнение указанных условий обеспечивает высокую прочность сцепления основного металла с покрытием как при никелировании, происходящем при обильном выделении водорода, так и при осаждении, например, хрома, платины и других металлов.

Исходя из указанных соображений, для никелирования можно рекомендовать хлористый электролит, применяемый также для никелирования нержавеющей сталей и других металлов. Для него можно принять следующий состав и режим осаждения:

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г/л	240—250
Соляная кислота $\text{HCl}$ (плотность 1,19 г/см <sup>3</sup> ), мл/л	180—220
Рабочая температура, °C	40—50
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	5—6
Выход по току $\eta_k$ , %	50—60

При указанном режиме проверенная прочность сцепления составляла 70—100 кгс/см<sup>2</sup> для толщины слоя никеля 8—10 мкм. Этот же электролит и режим осаждения пригодны для осаждения никеля на предварительно хромированные детали, а также при покрытии молибдена.

В хлористом электролите хорошо никелируется и ниобий, но с предварительным декапированием деталей в смеси кислот азотной и фтористоводородной, взятых в соотношении 1:1. Никелирование ведут при  $D_k = 20 \div 60$  А/дм<sup>2</sup> в течение 20—60 с, после чего переносят в сернокислый электролит, содержащий следующие компоненты при режиме работы:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г/л	350—400
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$ (плотность 1,84 г/см <sup>3</sup> ), мл/л	5—15
Рабочая температура, °C	70—75
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	5—15

Толщину слоя никеля в этом электролите доводят до 125—175 мкм, что позволяет повысить эксплуатационную жаростойкость деталей до 1100°С.

**Никелирование цинковых клише.** Для повышения износостойкости клише никелирование производят по следующей схеме.

1. Химическое обезжиривание клише щеточкой или

кистью, смоченной смесью из 9 вес. ч. зубного порошка и 1 части 20%-ного раствора каустической соды, тщательно размешанных до состояния пасты.

2. Смывание пасты щеткой в горячей проточной воде.
3. Промывка в холодной проточной воде.
4. Декапирование в 5%-ном растворе серной кислоты при 15—25° С в течение 5 с.
5. Промывка в холодной проточной воде.
6. Никелирование в электролите, содержащем следующие компоненты (г/л) при режиме работы:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	180
Хлористый аммоний $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	5—25
Сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	100—150
Лимоннокислый натрий трехзамещенный . . . . .	10—80
Дисульфонафталиновоокислый натрий . . . . .	3—4
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Величина pH . . . . .	5—6
Плотность тока $D_K$ . . . . .	2

В связи с тем что покрытия, получаемые из этого электролита, имеют микротвердость около 450 кгс/мм<sup>2</sup>, никелированные клише при толщине слоя никеля в 3—4 мкм повышают свою износостойкость в восемь раз по сравнению с клише без покрытия.

При никелировании фарфоровых деталей и прочих изделий из керамики детали сначала обмазывают тонким слоем молибденово-марганцевой пасты, замешанной на гексаметаноле, после чего сушат на воздухе и в термостате. После окончательной просушки детали обжигают в водородной печи при температуре 1300—1400° С для получения электропроводной поверхности вследствие восстановления компонентов пасты. Затем детали монтируют на подвески, обезжиривают путем погружения в ацетон и декапируют в электролите из соляной кислоты с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, разбавленной 1 : 1, на катоде с графитовыми анодами при температуре 15—25° С и  $D_K = 1 \div 2$  А/дм<sup>2</sup> в течение 20—30 с. После декапирования детали промывают в холодной проточной воде и завешивают под током в один из принятых сернокислых электролитов никелирования для наращивания слоя не более 5 мкм. Дальнейшее покрытие деталей, если в этом имеется необходимость, производят в зависимости от назначения покрытия.

## 18. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

**Термоокислирование никелевых покрытий на черных и цветных металлах.** Обычно беспористость гальванических, в частности никелевых покрытий, достигается путем нанесения многослойных покрытий типа медь—никель—хром с общей толщиной 40—50 мкм. При этом катодные свойства покрытия по отношению к стали сохраняются.

Разработанный автором способ повышения защитных свойств никелевого покрытия заключается в том, что поверхность деталей сначала покрывается слоем гальванически осажденного никеля толщиной 10—15 мкм из любого электролита. В таком состоянии слой никеля порист и не обладает защитными свойствами. Для превращения его в беспористое покрытие, обладающее при малой толщине слоя электроизоляционными и высокими антикоррозионными свойствами, а также высокой прочностью сцепления со стальной основой, никелированные детали подвергают термической обработке в воздушной среде при 900° С в течение 1 ч, не менее. При этой операции на указанной поверхности образуется слой закиси никеля NiO (бунзенита) сине-зеленого цвета толщиной 5—7 мкм. Этот слой обладает жаростойкостью до 1980° С и плотностью 7,45 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, происходит объемное увеличение поверхностного слоя, что приводит к заполнению каналов сквозных и несквозных пор закисью никеля, и покрытие становится беспористым. Затем при температурах порядка 900° С происходит процесс взаимной диффузии никеля в сталь и стали в никель, приводящий к сращиванию покрытия со сталью.

Кроме того, процесс термического воздействия сам по себе является весьма надежной контрольной операцией отбраковывания никелевых покрытий по плохой подготовке поверхности деталей к покрытию. Таким образом, двусторонний процесс образования закиси никеля и диффузии никеля в сталь приводит к полному исчезновению пористости гальванически осажденного никеля.

Помимо описанных свойств никелевое покрытие обладает и определенными электроизоляционными свойствами за счет наружного слоя закиси никеля. Эти свойства возрастают прямо пропорционально температуре и продол-



жительности нагревания. Так, например, оксидная пленка, полученная в условиях часовой выдержки при 900° С, имеет в ненагруженном состоянии пробивное напряжение порядка 10—15 В, что следует считать достаточным для получения надежного защитного покрытия в условиях электрохимической коррозии.

Способ повышения защитных свойств никелевых покрытий посредством термоокислирования пригоден для различных марок стали, меди и прочих высокоплавких цветных металлов. Оксидная пленка имеет коэффициент черноты 0,60 и микротвердость 330—340 кгс/мм<sup>2</sup>. Электрическое сопротивление ее при проверке мегером составляет 100—150 кОм.

**Электрохимическая обработка кернов катодов для электровакуумных приборов, изготовленных из никеля.** Для получения шероховатости поверхности кернов в пределах 5—6 мкм с целью последующего нанесения эмиссии керны обрабатывают в электролите, содержащем следующие компоненты (% по массе):

Никель муравьинокислый	0,5
Борная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,4
Вода дистиллированная	99,1

при температуре 85° С и плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>, с напряжением 80 В в течение 5 мин.

**Цветные пленки, получаемые из никелевого электролита на различных металлах и сплавах.** Для электрохимического окрашивания металлических изделий в никелевом электролите во все цвета спектра их предварительно меднят или никелируют в одном из общепринятых электролитов и завешивают в никелевый электролит, содержащий следующие компоненты (г/л) при режиме работы:

Хлористый никель NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50—100
» аммоний NH <sub>4</sub> Cl	30—60
Гипосульфит или тиомочевина	15—30
Рабочая температура, °С	15—25
Величина pH	4,5—5,5
Плотность тока D <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	0,02—0,2

В качестве анодов завешивают никелевые пластины. Продолжительность процесса зависит от выбранного тона окраски и колеблется в пределах от 5 до 15 мин. Окрашенные детали промывают в воде, сушат и покрывают каким-либо бесцветным лаком способом погружения или распылителем.

**Пассивирование никелевых покрытий.** Для повышения защитных свойств гальванических никелевых покрытий по стали в атмосферных условиях детали после никелирования пассивируют в 120—130 г/л двуххромовокислого калия при температуре 90 ± 5° С и выдержке не менее 10 мин. Затем детали промывают в воде и сушат. После такой обработки основной металл в порах никелевого покрытия пассивируется настолько надежно, что установить пористость никелевых покрытий с применением растворов железосинеродистого калия по ГОСТ 16875—71 не удастся. Коррозионная стойкость никелированных и пассивированных изделий в атмосферных условиях сохраняется и в дальнейшем.

## 19. ВЫЯВЛЕНИЕ БРАКА И СНЯТИЕ НЕДОБРОКАЧЕСТВЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Качество гальванических никелевых покрытий определяется их внешним видом, прочностью сцепления с основным металлом, толщиной и пористостью. На деталях, покрытых матовым слоем никеля до его полирования, никель должен быть светлым с допускаемыми дефектами в виде высохших потеков воды и разности оттенков. Допускается также наличие рисок, царапин, отдельных шероховатостей и несквозных пор, легко устранимых при последующем полировании. Полированные никелевые покрытия должны иметь равномерный блеск и не иметь дефектов, ухудшающих декоративный вид и снижающих коррозионную стойкость покрытия.

Удаление забракованных гальванических осадков никеля производят в электролите, состоящем из серной кислоты, разбавленной до плотности 1,6. Анодное растворение никеля производят при температуре 15—25° С, D<sub>а</sub> = 5÷10 А/дм<sup>2</sup>. Катоды изготавливают из свинца. Этот же режим пригоден для анодного снятия никеля в электролите, состоящем из раствора NaNO<sub>3</sub> с концентрацией 300—400 г/л, с той лишь разницей, что при растворении в серной кислоте медный подслоя не растворяется, а при удалении в селитре — растворяется полностью.

Для местного исправления никелевых покрытий на больших поверхностях забракованный участок полируют до удаления покрытия и обнажения основного металла, после чего производят наращивание меди и никеля посред-



ством приспособления, показанного на рис. 20. Применяется также наращивание никеля на отдельных участках способом электронатирания, как это описано на стр. 39.

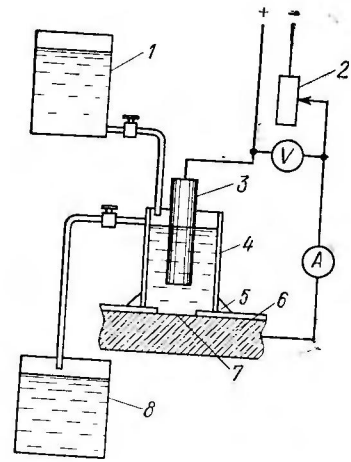


Рис. 20. Схема установки для местного исправления брака:  
1 — сборник электролита; 2 — реостат; 3 — анод; 4 — стеклянная трубка; 5 — пластилин; 6 — деталь; 7 — дефектный участок; 8 — сливной сборник

## 20. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

**Свойства и области применения покрытий.** Основой процесса химического никелирования является реакция восстановления никеля из водных растворов его солей. В настоящее время существует три варианта технологического процесса химического никелирования, различающихся по реагенту, выбранному в качестве восстановителя. К ним относятся:

- 1) гипофосфитный способ, характеризующийся совместным выделением фосфора в никелевое покрытие;
- 2) боргидридный способ с выделением бора, входящего в состав покрытия;
- 3) гидроксиламиновый, по которому никель осаждается с наименьшим количеством примесей.

Промышленное применение пока лишь получил гипофосфитный способ, причем осаждение никеля может производиться гипофосфитом натрия или гипофосфитом кальция, но практически применяют лишь гипофосфит натрия. Осажденное покрытие имеет полублестящий металлический вид, аморфную структуру и является сплавом никеля

с фосфором. При этом содержание фосфора в осадке зависит от состава раствора и колеблется от 4—6% для щелочных до 8—10% для кислых растворов.

После термообработки при 400—500° С твердость никель-фосфорного покрытия возрастает вдвое, составляя 900—1000 кгс/мм<sup>2</sup> и сравниваясь таким образом с хромовыми покрытиями. При этом многократно возрастает и прочность сцепления. Изменение микротвердости никель-фосфорного слоя в зависимости от температуры термообработки представлено на рис. 21. Пористость никель-фосфорного покрытия можно приравнять к пористости гальванически осажденного никеля.

Указанные свойства никель-фосфорного покрытия определяют и области его применения. Никель-фосфорному покрытию подвергаются детали из черных металлов, меди, алюминия и никеля или покрытые этими металлами. Этот метод покрытия непригоден для осаждения на таких металлах или покрытиях, как свинец, цинк, кадмий и олово.

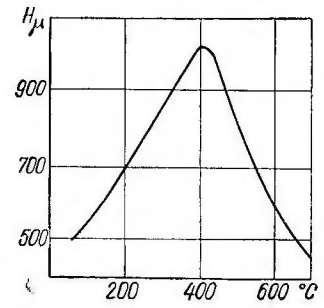


Рис. 21. Диаграмма изменения микротвердости никель-фосфорного слоя при термообработке

Осаждение никеля возможно из щелочных или кислых растворов. Щелочные растворы характеризуются высокой устойчивостью, простотой корректирования, отсутствием склонности к бурному и мгновенному выпадению порошкообразного никеля (явление саморазряда) и возможностью их длительной эксплуатации без замены.

Из многочисленных составов следует рекомендовать проверенный в производственных условиях раствор, содержащий следующие компоненты (г/л) при режиме работы:

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40—50
» аммоний $\text{NH}_4\text{Cl}$	45—55
Лимоннокислый натрий	40—50
Гипофосфит натрия	10—20
Аммиак	До синего цвета раствора
Рабочая температура, °С	80—88
Скорость осаждения никеля, мкм/ч	8—10

Процесс идет с интенсивным выделением водорода на поверхности деталей.

Кислые растворы характеризуются большим разнообразием добавок к растворам солей никеля и гипофосфита. Так, для этой цели могут применяться уксуснокислый натрий, янтарная, винная и молочная кислоты, трилон Б и прочие органические соединения. Приведем один из растворов со следующим составом (г/л) и режимом осаждения:

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	28—30
Уксуснокислый натрий . . . . .	10—12
Гипофосфит натрия . . . . .	8—10
Рабочая температура, °С . . . . .	90—92
Величина pH . . . . .	4—4,5

Величину pH следует корректировать 2%-ным раствором едкого натра. Скорость осаждения никеля составляет 8—10 мкм/ч. Перегревание раствора сверх 95°С может привести к саморазряду с мгновенным выпадением темного губчатого осадка и с выбрасыванием раствора из ванны.

Корректирование раствора по концентрации входящих в него компонентов производят лишь до накопления в нем фосфита натрия в количестве до 55 г/л, после чего из раствора может выпадать фосфит никеля. По достижении указанной концентрации фосфита никелевый раствор сливают и заменяют новым.

С целью увеличения поверхностной твердости, износостойкости и прочности сцепления детали подвергают термообработке. Наибольшее повышение твердости имеет место в диапазоне температур 400—500°С. При выборе температурного режима следует учитывать, что для ряда сталей, прошедших закалку или нормализацию, высокие температуры не всегда допустимы. Кроме того, термообработка, проводящаяся в воздушной среде, вызывает на поверхности деталей появление цветов побежалости, переходящих от золотисто-желтого цвета до фиолетового. По этим причинам температуру нагрева часто ограничивают 350—380°С в течение 1 ч.

Для футеровки цилиндрических ванн химического никелирования наиболее целесообразно пользоваться съемными пластикатовыми чехлами, сваренными методом горячего проглаживания. При очистке ванн растворы откачивают насосом, а чехлы извлекают и обрабатывают в азот-

ной кислоте. В качестве материала для подвесок и корзин следует применять углеродистую сталь. Изоляцию отдельных участков деталей и подвесок производят перхлорвиниловыми эмалями или пластикатом. Для нагревания раствора ванн следует применять электрические нагреватели с передачей теплоты через водяную рубашку.

**Частные случаи осаждения никеля.** Покрытие стекла равномерной полупрозрачной пленкой никеля производят по следующему технологическому процессу: изделия обрабатывают в 10—20%-ном растворе каустической соды, промывают в дистиллированной воде, после чего погружают на 2 мин в раствор, содержащий 10—20 г/л двухлористого олова и 5—10 мл/л соляной кислоты. После промывки в дистиллированной воде изделия погружают в раствор, содержащий 0,5—0,7 г/л хлористого палладия и 5 мл/л соляной кислоты и снова промывают в дистиллате. Процесс осаждения никеля производят в растворе, содержащем следующие компоненты (г/л):

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1—6
Гипофосфит натрия . . . . .	1—5
Лимоннокислый натрий . . . . .	1—3
Глицин . . . . .	0,5—2

Выдержку в растворе осуществляют в зависимости от заданной толщины полупрозрачной пленки никеля, которая колеблется в пределах от 300 до 1000 Å. После никелирования изделия подвергают сушке при 100—150°С в течение 30—40 мин.

**Контактное осаждение никеля на титан.** В качестве подготовки к химическому никелированию детали из титана марки ВТ1-2 или ВТ6 после обычной подготовки травят в 40%-ной серной кислоте при 80°С в течение 30 мин до образования равномерно окрашенной серой пленки гидроксида. После промывки в холодной воде детали погружают в раствор для контактного никелирования, содержащий следующие компоненты (г/л):

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200
Соляная кислота $\text{HCl}$ (в пересчете на 100%-ную) . . . . .	55
Гексафтортитанат натрия . . . . .	25

Детали выдерживают при 15—20°С в течение 3 с, после чего переносят в ванну химического никелирования.

# III ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

## 21. СВОЙСТВА И НАЗНАЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Электролитически осажденное железо имеет плотность 7,71 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления 1650° С и мелкокристаллическую волокнистую структуру. Внешний вид покрытий зависит от состава электролита, режима осаждения и толщины слоя и колеблется от гладких, зеркально блестящих покрытий, напоминающих хром, до темно-серых толстослойных покрытий с характерными сферическими дендритными образованиями. Микротвердость покрытий по прибору ПМТ-3 весьма существенно зависит от температуры осаждения, состава электролита и плотности тока и колеблется, например, для хлористых электролитов от 120—130 до 650—700 кгс/мм<sup>2</sup>. Так, микротвердость покрытий возрастает с понижением температуры, концентрации хлористого железа и плотности тока.

Гальванически осажденное железо отличается высокой химической чистотой. Его атомная масса 55,85. В соединениях железо двух- и трехвалентно, причем трехвалентная форма соединений химически более устойчива. В связи с тем что осаждение железа производится из электролитов, содержащих простые двухвалентные соединения железа, например хлористое или серноокисное железо, основной задачей сохранности электролитов является предохранение их от перехода железа в трехвалентные соединения. Электрохимический эквивалент двухвалентного железа равен 1,042 г/(А·ч); стандартный электродный потенциал составляет —0,44 В.

Области применения гальванического железнения весьма широки, но основным назначением процесса является восстановление размеров изношенных стальных деталей. Этот способ восстановления размеров особенно целесообразен по сравнению с другими, в частности по сравнению с хромированием, так как скорость наращивания железа достигает 0,20—0,25 мм/ч, а толщина слоя может достигать до 3—5 мм. Полученный слой железа можно шлифовать, цементировать или хромировать. Введение специальных добавок в электролиты железнения позволяет получать покрытия с высокой твердостью непосредственно из ванн. Большое значение имеет и экономичность про-

цесса. Стоимость химикатов для железнения ничтожна, а удельный расход электроэнергии в 6—7 раз ниже, чем при хромировании. Профессиональная вредность электролитов железнения также несравненно ниже, чем при хромировании.

Из материалов, применяемых для составления электролитов, необходимо упомянуть хлористое и серноокисное железо.

**Хлористое железо FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.** Молекулярная масса 198,9; плотность 2,99 г/см<sup>3</sup>; кристаллы светло-зеленые с растворимостью свыше 600 г/л при 20° С; при нагревании растворимость еще более возрастает. Соля легко подвергается гидролизу, и ее растворы всегда следует подкислять соляной кислотой до 0,5—0,7 г/л. При высокой концентрации хлористого железа в хлористом электролите, состоящем в основном лишь из хлористого железа, концентрацию его растворов легко определять по плотности. Зависимость концентрации FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O от плотности приведена в табл. 11.

Т а б л и ц а 11. Зависимость концентрации FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O от плотности при 15,5° С

Плотность г/см <sup>3</sup>	Концентрация, г/л	Плотность г/см <sup>3</sup>	Концентрация, г/л	Плотность г/см <sup>3</sup>	Концентрация, г/л
1,05	89	1,20	348	1,32	550
1,10	176	1,25	433	1,35	600
1,15	264	1,30	516	1,40	686

При отсутствии готовой соли FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ее готовят непосредственно в цехе путем растворения стружки малоуглеродистой стали, например стали 10 или 20, в технической соляной кислоте (ГОСТ 857—69). Для этой цели стружку, если это необходимо, обезжиривают и декапируют для удаления ржавчины, после чего засыпают в ванну и в несколько приемов травят в разбавленной 2:1 соляной кислоте, избегая сильного вспенивания раствора. Учитывая обязательные потери, соляной кислоты и стружки берется на 15—20% больше, чем требуется по расчету. Теоретически для получения 100 г FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O требуется 28,2 г стружки и 100 мл соляной кислоты с плотностью 1,16 г/см<sup>3</sup> и 366 г/л HCl. Практически травление ведут до прекращения выделения пузырьков

водорода с оставлением избытка стружки на дне ванны. После окончания реакции раствору дают отстояться не менее суток, после чего раствор декантируют в рабочую ванну. Соль  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  является основой хлористых электролитов.

**Сернокислосое железо  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 6981—75).** Молекулярная масса 278; плотность 1,89 г/см<sup>3</sup>; кристаллы светло-зеленого цвета с растворимостью в воде 485 г/л при 20° С. Применяется для составления сернокислых электролитов.

Растворимые аноды изготовляют в цехе из листовой малоуглеродистой стали 10 или 20 и заключают в чехлы из химически стойкой стеклоткани или из асбестовой ткани. Остальные химикаты, вводимые в электролиты, носят характер добавок, и описание их не производится.

## 22. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Существующие электролиты делятся на хлористые, сернокислые и смешанные. Кроме того, для специального назначения могут применяться борфтористоводородные, сульфатные и прочие электролиты с введением в них добавок для повышения блеска, твердости и получения других свойств. Наибольшее применение получили хлористые электролиты, отличающиеся высокой концентрацией солей, большой скоростью наращивания железа и возможностью получения покрытий с большой толщиной. Именно эти электролиты получили применение на автомобильных и других заводах страны для восстановления размеров деталей, получивших большой износ.

В отличие от других видов покрытий при гальваническом осаждении железа решающее значение для прочности сцепления имеет способ подготовки поверхности к покрытию. При этом участки деталей, подлежащие восстановлению, предварительно шлифуют, а места, не подлежащие покрытию, изолируют полиэтиленовыми или фторопластовыми чехлами. Подготовленные детали подвергают анодному травлению в электролите, для которого приняты следующий состав (г/л) и режим обработки:

Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	350—370
Железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10—30
Рабочая температура, °С . . . . .	15—25
Плотность тока $D_a$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	40—70

Катоды изготовляют из свинца или нержавеющей стали. Выдержка при анодном травлении составляет 2—3 мин. Величины анодной плотности тока и выдержки зависят от марки стали покрываемых деталей. Чем более легирована сталь, тем выше должна быть плотность тока. Протравленная поверхность должна быть серебристо-матовой с желтоватым оттенком, без блестящих участков и темных пятен.

После травления следует промывка в холодной проточной воде, в горячей воде и заворачивание в ванну без тока для осаждения железа. Выдержка деталей в электролите без тока производится в течение 1—3 мин, в результате чего происходит растворение пассивной пленки, полученной при анодной обработке, а также прогревание деталей до температуры электролита. Состав (г/л) и режим осаждения железа для одного из общепринятых электролитов приведены ниже:

Хлористое железо $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200—300
Хлористый марганец $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	20—30
Соляная кислота $\text{HCl}$ . . . . .	0,5—1,0
Рабочая температура, °С . . . . .	60—80
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	30—50
Выход по току $\eta_k$ , % . . . . .	90—95

Стальные аноды из стали 10 или 20 заворачивают в соотношении 2 : 1 к площади покрываемых деталей. Начальная плотность тока не должна превышать 5 А/дм<sup>2</sup>. Затем через каждые 2—3 мин плотность тока повышают так, чтобы через 10—15 мин установить режим рабочей плотности тока, после чего до конца процесса плотность тока, рабочая температура и уровень электролита должны оставаться постоянными.

Твердость полученного слоя железа определяется принятой рабочей температурой электролита. Так, при температуре 60° С и плотности тока 35—50 А/дм<sup>2</sup> твердость, измеренная при нагрузке 5 кгс по Виккерсу, колеблется в пределах 470—540, а при 80° С и той же плотности тока твердость осажденного металла снижается до 300—400. При регулировании твердости покрытия за счет температуры процесса следует учитывать, что чрезмерное понижение температуры приводит к растрескиванию и скалыванию нарощенного слоя. Ванну для осаждения железа следует изготавливать из листовой стали с пароводяной рубашкой аналогично ваннам хромирования, но



футеровку внутренней поверхности производить антегмитовыми плитками, а оснастку ванны дополнить автоматическими регуляторами температуры и уровня электролита. Электролит должен быть прозрачным, иметь зеленый цвет и его следует фильтровать не реже одного раза в 10—15 сут при работе в две смены. Скорость осаждения железа определяют по табл. 12.

Таблица 12. Скорость осаждения железа при различных величинах плотности тока и выхода по току

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Скорость осаждения железа (мкм/ч) при выходе по току, %					
	90	91	92	93	94	95
1	12,0	12,1	12,3	12,4	12,5	12,7
3	36,0	36,4	36,9	37,2	37,6	38,0
5	60,1	60,8	61,5	62,1	62,9	63,6
10	120,0	121,5	123,0	124,0	125,2	126,8
20	240,0	243,0	246,0	248,0	250,4	253,6
30	360,0	364,0	369,0	372,0	375,6	380,4
40	480,0	486,0	492,0	496,0	500,8	507,2
50	601,0	608,0	615,0	621,0	629,0	635,0

Основные неполадки при эксплуатации электролита железнения приведены в табл. 13.

Введение в хлористые электролиты 20—30 г/л гидразина, который, являясь сильным восстановителем, препятствует образованию ионов трехвалентного железа, стабилизирует устойчивость электролита.

Для повышения микротвердости слоя в хлористый электролит вводят 0,5 г/л аскорбиновой кислоты и до 30 г/л аморфного бора с размерами частиц в 1—3 мкм. Процесс осаждения ведут при 20°С, величине pH 2—3 и плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup>. Необходимо перемешивание электролита. Полученный слой железа содержит от 2 до 5% бора от массы. После термообработки в вакууме или в безокислительной среде при 1100—1150°С в течение 1 ч покрытие имеет однородную структуру и микротвердость от 1200 до 1600 кгс/мм<sup>2</sup>. Износостойкость его повышается в 10—12 раз по сравнению с покрытием чистым железом.

Для осаждения железа на детали из алюминия и его сплавов предложен способ, по которому детали сначала

обрабатывают в хлористом электролите железнения при  $D_a = 20 \div 30$  А/дм<sup>2</sup> в течение 1—2 мин, после чего переносят в 30%-ный раствор серной кислоты и травят при 15—25°С и  $D_a = 40 \div 60$  А/дм<sup>2</sup> в течение нескольких

Таблица 13. Неполадки при эксплуатации хлористого электролита железнения

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способ устранения
Осажденный слой железа имеет грубую шероховатую поверхность. Электролит непрозрачен, но сохраняет зеленый цвет	1. Завышена плотность тока 2. Засорение электролита нерастворимыми частицами анодного шлама или гидрата закиси железа	1. Отрегулировать плотность тока 2. Зачистить аноды и поместить их в чехлы; добавить соляной кислоты; отфильтровать электролит
Игольчатый или острошишковатый слой железа; мутно-серый цвет электролита	Накопление трехвалентного железа в электролите свыше 5 г/л	Проработать электролит до прозрачно-зеленого цвета с избытком соляной кислоты
Наличие темных пятен на осажденном слое железа	1. Избыточная концентрация соляной кислоты 2. Повышение содержания хлорного железа	1. Нейтрализовать электролит 3%-ным NaOH 2. Проработать электролит
Высокая твердость, растрескивание или отслаивание покрытия	1. Низкая температура электролита 2. Не соблюдался режим подготовки и ступенчатого повышения плотности тока 3. Прекращение подачи тока или доливание холодной воды при осаждении	1. Нагреть электролит 2. Проверить режим подготовки и начальной стадии наращивания 3. Не допускать нарушения режима

секунд. После травления детали промывают в воде при 50—55°С в течение 1 мин и переносят в хлористый электролит железнения, где и производят наращивание слоя железа по общепринятому режиму.



Сернокислые электролиты характеризуются более низкими температурами и плотностями тока. Для них также необходима анодная обработка деталей перед покрытием, как это указано при осаждении железа из хлористых электролитов. Сернокислые электролиты получили применение главным образом для повышения износостойкости стереотипов, где толщина слоя покрытия не превышает сотых долей миллиметра. Из «скоростных» электролитов для этой цели можно упомянуть об электролите (предложенном И. Р. Клячко), для которого принят следующий состав (г/л) и режим работы:

Сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200—450
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	10—20
Борфтористоводородный калий . . . . .	20—35
Рабочая температура, °C . . . . .	18—25
Величина pH . . . . .	1,9—2,4
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	До 7
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	70—95

Из электролитов, не требующих подогрева, следует указать на электролит, предложенный И. С. Вороницыным и В. К. Ткаченко, со следующим составом (г/л) и режимом работы:

Сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	400
Сернокислый калий $\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	150
Фтористый натрий NaF . . . . .	10
Аскорбиновая кислота . . . . .	2—4
Рабочая температура, °C . . . . .	20—30
Величина pH . . . . .	2,5—3,0
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	12—15
Твердость покрытий, кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	700—800

Положительное значение добавок аскорбиновой кислоты отмечается и в работе Ф. М. Перегудова по осаждению пористого железа. Анодное травление перед покрытием рекомендуется производить в смеси кислот, содержащей 50% серной кислоты плотностью 1,82 г/см<sup>3</sup> и 50% ортофосфорной кислоты плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> при плотности тока 10—40 А/дм<sup>2</sup> в течение 2—4 мин без подогрева. Для травления принят электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Хлористое железо $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	600
Хлористый калий (или натрий) KCl . . . . .	100
» марганец $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	15—20

Аскорбиновая кислота . . . . .	1—5
Рабочая температура, °C . . . . .	18—20
Величина pH . . . . .	2—3
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	20—30

После осаждения детали шлифуют до заданного размера и анодно травят в 25%-ном растворе серной кислоты в течение 15—20 мин при  $D_a = 15 \div 20$  А/дм<sup>2</sup> без подогрева. Полученную сетку трещин заполняют смазочными маслами при 100° С в течение 1,5—2 ч.

Для получения зеркально-блестящих и твердых покрытий Т. Г. Смирновой предложен электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	200—300
Гликоколь . . . . .	10
Щавелевая кислота . . . . .	0,5
Рабочая температура, °C . . . . .	20—25
Величина pH . . . . .	2,0—2,2
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	До 9
Выход по току $\eta_K$ , % . . . . .	82—87
Микротвердость слоя, кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	600

При введении в состав электролита гипофосфита натрия твердость покрытий еще более возрастает. Для получения твердых и износостойких покрытий предлагается электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	180—200
Лимонная кислота . . . . .	25—30
Хлористый натрий NaCl . . . . .	25—30
Гипофосфит натрия . . . . .	20—25
Рабочая температура, °C . . . . .	70—80
Плотность тока $D_K$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	7—9

Анодное травление перед покрытием следует производить, как это указано для хлористых электролитов. Прогревание полученных покрытий в течение 1 ч при 400° С повышает микротвердость слоя до 1400 кгс/мм<sup>2</sup>. Кроме хлористых и сернокислых электролитов осаждение железа можно вести из фенолсульфоновых, сульфаминовых, борфтористоводородных и других электролитов. Так, для борфтористоводородного электролита рекомендуется следующий состав (г/л) и режима работы:

Борфтористоводородное железо . . . . .	300
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ . . . . .	18
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$ . . . . .	1—2

Рабочая температура, °С . . . . .	20—60
Величина pH . . . . .	3,5
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup> . . . . .	2—12

С повышением температуры и плотности тока цвет покрытий изменяется от темно-серого до серебристо-белого, а выход по току возрастает от 60 до 95%. Микро-твердость покрытий имеет величину 500—600 кгс/мм<sup>2</sup>.

По методике нанесения покрытий следует упомянуть также об осаждении железа в проточных электролитах, что позволяет ускорять процесс осаждения в 2—3 раза по сравнению с осаждением из стационарных ванн и повышает микротвердость покрытий до 800—850 кгс/мм<sup>2</sup>. При осаждении железа способом электронатирации плотность тока доходит до 150—200 А/дм<sup>2</sup>. Весьма способствует ускорению процесса осаждения и наложение ультразвукового поля. В этом случае плотности тока могут быть доведены до 80—120 А/дм<sup>2</sup> при осаждении из хлористого электролита без подогрева.

Для интенсификации процесса и получения мелкозернистой структуры железа можно применять также реверсирование тока с различной катодной и анодной плотностью тока. Струйная подача электролита в межэлектродное пространство со скоростью около 0,5 м/с позволяет производить местное наращивание железа на отдельных участках крупных деталей, для которых погружение в ванну невозможно. Эти способы интенсификации процесса еще более расширяют возможности его применения.

### 23. СВОЙСТВА И НАЗНАЧЕНИЕ КОБАЛЬТА

По своим физико-химическим свойствам кобальт находится в одной группе с железом и никелем. Кобальт — металл серебристо-белого цвета, его плотность 8,9, температура плавления 1493°С. Твердость гальванически осажденных кобальтовых покрытий выше, чем никелевых. Покрытия кобальтом могут иметь высокую степень блеска, поэтому добавки сернокислого кобальта иногда вводят в электролиты никелирования в качестве блескообразователя. Основное применение получили не кобальтовые покрытия, а покрытия магнитными никель-кобальтовыми сплавами для звукозаписи. Кобальт устойчив во всех щелочных растворах, но растворяется в разбавленных

кислотах. Его атомная масса 58,94, валентность 2 и 3, электрохимический эквивалент 1,099 г/(А·ч) по двухвалентному кобальту и стандартный электродный потенциал —0,28 В. Широкому применению кобальтовых покрытий препятствует высокая стоимость металла и его солей.

Из электролитов для осаждения кобальта известны сернокислые и борфтористоводородные, поэтому в качестве основных материалов при составлении электролитов следует упомянуть лишь о сернокислом кобальте и электролитном металлическом кобальте, применяемом в качестве растворимых анодов. Остальные соли: борная кислота, хлористый натрий, фтористоводородная кислота и другие описаны на стр. 9.

**Сернокислый кобальт** (ГОСТ 5462—68). Молекулярная масса семиводного соединения 281; плотность 1,95 г/см<sup>3</sup>; кристаллический порошок розового цвета с растворимостью 345 г/л при 20°С.

**Кобальт металлический электролитный.** Выпускается в соответствии с ГОСТ 123—67 марок К-0, К-1 и К-2. Для гальванического осаждения можно применять аноды марок К-0 и К-1. Их состав приведен в табл. 14.

Т а б л и ц а 14. Состав электролитного кобальта

Марка кобальта	Содержание кобальта, %	Содержание примесей, %			
		Железо	Марганец	Никель	Медь
К-0	99,98	0,003	0,001	0,005	0,001
К-1	99,25	0,2	0,07	0,3	0,04

Кобальт поставляется в виде катодных листов размерами не менее 20 мм и не более 500 мм в ящиках до 80 кг.

Растворение металлического кобальта в серной кислоте может производиться как для химического фрезерования, так и для использования полученного сернокислого кобальта в электролитах. Так как скорость растворения кобальта в серной кислоте весьма мала и не превышает 10 г/(м<sup>2</sup>·ч), то по одному из способов растворение металлического кобальта марки К-1 или К-2 производят в 50%-ном растворе серной кислоты при температуре

80—90° С периодически, через каждые 2—3 ч, вводя небольшими дозами в раствор 30%-ную перекись водорода. Этот реагент разрушает образующуюся пленку гидрата окиси кобальта, вследствие чего скорость растворения кобальта возрастает в 30 раз. Процесс растворения ведут до содержания серной кислоты 0,2—0,4%, после чего полученный раствор фильтруют, упаривают до плотности 1,47 г/см<sup>3</sup> в горячем состоянии и кристаллизуют. Общее количество затраченной перекиси водорода составляет 2,5—3% от массы израсходованной серной кислоты.

## 24. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА

Из сернокислых электролитов следует упомянуть электролит, состав и режим работы которого весьма сходен с составом (г/л) и режимом работы сернокислого электролита для никелирования:

Сернокислый кобальт	350—500
Борная кислота $H_3BO_3$	40—45
Хлористый натрий $NaCl$	15—20
Рабочая температура, °С	40±5
Величина pH	5,2—5,8
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	4—6
Выход по току $\eta_k$ , %	95—98

Осажденный кобальт обладает более высокой твердостью, чем аналогично осажденный никель. По многим своим свойствам он сходен с никелем.

Осаждение кобальта из борфтористоводородных электролитов исследовалось В. И. Лайнером и И. И. Панченко. При отсутствии готовой кислоты получение борфтористоводородной кислоты и затем соли  $Co(BF_4)_2$  производится без каких-либо отклонений от описанного ранее процесса (см. стр. 26). Предлагаемый состав электролита весьма прост, так как в него входит лишь борфтористоводородный кобальт в количестве 230—235 г/л. Электролит эксплуатируют при 15—25° С. При повышении температуры ухудшается качество покрытий. Рабочая величина pH 3—4. При более низких значениях pH падает выход по току, а повышение pH сверх 4 приводит к снижению рабочих плотностей тока, к дендритообразованию и к явлениям питтинга.

Плотность тока  $D_k$  равна 5—6 А/дм<sup>2</sup>. Катодный и анодный выходы по току совпадают и равны по 98%,

что создает стабильность электролита по составу. Удельная электропроводность электролита с концентрацией  $Co(BF_4)_2 = 233$  г/л при pH 3 и 20° С составляет 0,098 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Полученные из этого электролита покрытия имеют полублестящую светлую поверхность, микротвердость около 400 кгс/мм<sup>2</sup> по прибору ПМТ-3 и хорошую прочность сцепления даже при толщине покрытий до 200 мкм.

Для ускоренного нанесения кобальтовых покрытий с высокой твердостью предложен способ электронатирания из электролита со следующим составом (г/л) и режимом работы:

Сернокислый кобальт	280—320
Муравьиная кислота	64—66
Муравьинокислый натрий	39—42
Сернокислый » $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	70—75
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	3—4
Рабочая температура, °С	98—100
Величина pH	2,0—2,5
Плотность тока $D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	100—250

В качестве анодов используют свинцовые или графитовые стержни, обернутые марлей. Полученные покрытия осаждаются со скоростью 25—30 мкм/мин, имеют микротвердость 600—750 кгс/мм<sup>2</sup>, наносятся на сталь и медные сплавы с высокой прочностью сцепления и позволяют получать толщину порядка 100 мкм и выше.

Электролит для осаждения кобальта с введением органических компонентов предложен с целью снижения температуры процесса при сохранении высоких плотностей тока, он имеет следующий состав (г/л):

Уксуснокислый кобальт (безводный)	100—350
Хлорная кислота (57—75%-ный раствор)	100—400
Ацетон, л	До 1

Рабочий диапазон температур 10—40° С, катодная плотность тока без перемешивания до 40 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току при работе с анодами из кобальта 100%. Электролит устойчив на воздухе.

Для изготовления тонкослойных кобальтовых зеркал предложен следующий технологический процесс: заготовку из стекла серебрят химическим путем с предварительной обработкой в растворе двухлористого олова, после чего сушат при 100—120° С в течение 2—3 ч. За-

готовки меднят в слабокислом спиртовом растворе при плотности тока  $2-3 \text{ А/дм}^2$  в течение 10—15 мин, а затем в обычном сернокислом электролите при  $D_k = 0,3 \div 0,5 \text{ А/дм}^2$  в течение 0,5 ч. После механического полирования меди заготовки завешивают в электролит для осаждения кобальта со следующим составом (г/л):

Сернокислый кобальт $\text{CoSO}_4$ . . . . .	100—200
» магний $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	20—25
Хлористый натрий $\text{NaCl}$ . . . . .	5—7
Этиловый спирт . . . . .	20—30

Осаждают кобальт при температуре  $18-22^\circ \text{C}$  и pH 6,8—7,0. При этом плотность тока составляет  $1,0 \text{ А/дм}^2$  при интенсивном перемешивании и выдержке 50 мин. Готовые зеркала снова механически полируют до требуемого состояния поверхности.

### Список литературы

1. Баташев К. П. Электрохимическая обработка поверхности титана и его сплавов. ЛДНТП, 1963.
2. Гинберг А. М. Ультразвук в химических и электрохимических процессах машиностроения. М., Машгиз, 1962.
3. Кротов И. В., Сергеева А. И. Исследование процессов обменного и электролитического осаждения прочно держащегося слоя меди на поверхности нержавеющей стали. — ЖПХ, 1970, № 7. 1496 с.
4. Эпштейн А. А., Дубина Н. М., Пушкар В. П. Электроосаждение меди из кислого хлористого электролита на стальную основу. — «Вестник машиностроения», 1973, № 11, с. 70—71.

## Оглавление

Предисловие . . . . .	3
<b>I. МЕДНЕНИЕ</b> . . . . .	4
1. Физико-химические свойства и назначение медных покрытий . . . . .	—
2. Характеристика существующих электролитов и теория осаждения меди . . . . .	5
3. Основные материалы . . . . .	7
4. Цианистые электролиты . . . . .	11
5. Щелочные нецианистые электролиты . . . . .	18
6. Кислые электролиты . . . . .	22
7. Специальные процессы . . . . .	29
8. Меднение цветных металлов . . . . .	42
9. Декоративная отделка медных покрытий . . . . .	49
<b>II. НИКЕЛИРОВАНИЕ</b> . . . . .	52
10. Физико-химические свойства и назначение никелевых покрытий . . . . .	—
11. Основные материалы . . . . .	54
12. Сернокислые электролиты . . . . .	57
13. Электролиты блестящего никелирования . . . . .	66
14. Некоторые электролиты никелирования . . . . .	70
15. Осаждение черного никеля . . . . .	73
16. Специальные процессы никелирования . . . . .	74
17. Никелирование специальных черных и цветных металлов и прочих материалов . . . . .	86
18. Дополнительная обработка никелевых покрытий . . . . .	93
19. Выявление брака и снятие недоброкачественных покрытий . . . . .	95
20. Химическое никелирование . . . . .	96
<b>III. ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА</b> . . . . .	100
21. Свойства и назначение железа . . . . .	—
22. Электролиты для осаждения железа . . . . .	102
23. Свойства и назначение кобальта . . . . .	108
24. Электролиты для осаждения кобальта . . . . .	110
Список литературы . . . . .	112

# ИЗДАТЕЛЬСТВО „МАШИНОСТРОЕНИЕ“

## БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА ПЕРЕЧЕНЬ ВЫПУСКОВ

1. С. Я. Грилихес. Обезжиривание, травление и полирование металлов
2. В. А. Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание
3. А. М. Ямпольский. Меднение и никелирование
4. М. Б. Черкез, Л. Я. Богорад. Хромирование
5. П. М. Вячеславов. Электролитическое осаждение сплавов
6. А. М. Ямпольский. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов
7. С. Я. Грилихес. Оксидные и фосфатные покрытия металлов
8. В. А. Ильин. Металлизация диэлектриков
9. П. М. Вячеславов, Н. М. Шмелева. Методы испытаний электролитических покрытий